



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE
PUSA

MÉMOIRES

DE LA SOCIÉTÉ DES

SCIENCES PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

MÉMOIRES
DE LA SOCIÉTÉ
DES SCIENCES
PHYSIQUES ET NATURELLES

DE BORDEAUX

4^e SÉRIE

TOME III

1^{er} Cahier

PARIS

GAUTHIER-VILLARS & FILS

IMPRIMEURS-LIBRAIRES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU
DES LONGITUDES, SUCCESEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

A BORDEAUX

CHEZ FERET ET FILS, LIBRAIRES
45, cours de l'Intendance, 45

1893

LISTE

DES

PRÉSIDENTS ET VICE-PRÉSIDENTS DE LA SOCIÉTÉ

de 1853 à 1892

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1853-1854	BAZIN.	DELBOS.
1854-1855	BAZIN.	»
1855-1856	BAZIN.	»
1856-1857	ORÉ.	»
1857-1858	BAUDRIMONT.	»
1858-1859	BAZIN.	»
1859-1860	BAUDRIMONT.	»
1860-1861	ABRIA.	»
1861-1862	LESPIAULT.	ORÉ.
1862-1863	BAUDRIMONT.	ROYER.
1863-1864	ORÉ.	AZAM.
1864-1865	AZAM.	ROYER.
1865-1866	ROYER.	H. GINTRAC.
1866-1867	H. GINTRAC.	O. DE LACOLONGE.
1867-1868	O. DE LACOLONGE.	GLOTIN.
1868-1869	GLOTIN.	JEANNEL.
1869-1870	LINDER.	DELFORTERIE.
1870-1871	LINDER.	DELFORTERIE.
1871-1872	DELFORTERIE.	ABRIA.
1872-1873	ABRIA.	RATHEAU.
1873-1874	BAUDRIMONT.	SERRÉ-GUINO.
1874-1875	SERRÉ-GUINO.	BAYSSELLANCE.
1875-1876	BAYSSELLANCE.	LOQUIN.

ANNÉE	PRÉSIDENT	VICE-PRÉSIDENT
1876-1877	LOQUIN.	HAUTREUX.
1877-1878	HAUTREUX.	E. BOUTAN.
1878-1879	E. BOUTAN.	MICÉ.
1879-1880	DUPUY.	MILLARDET.
1880-1881	MILLARDET.	DE LAGRANDEVAL.
1881-1882	DE LAGRANDEVAL.	G. RAYET.
1882-1883	G. RAYET.	FOURNET.
1883-1884	G. RAYET.	FOURNET.
1884-1885	G. RAYET.	FOURNET.
1885-1886	G. RAYET.	BOUCHARD.
1886-1887	G. RAYET.	BOUCHARD.
1887-1888	G. RAYET.	AZAM.
1888-1889	G. RAYET.	TANNERY.
1889-1890	TANNERY.	GAYON.
1890-1891	AZAM.	GAYON.
1891-1892	DUPUY.	GAYON.

LISTE DES MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ

au 1^{er} Novembre 1892.

Composition du Bureau pour l'année 1891-1892.

MM. FOURNET, *A., Président honoraire.*

DROGUET, *, *Président.*

BLAREZ, *Vice-Président.*

RAYET, *, *Secrétaire général.*

PIONCHON, {
CROIZIER, *, { *Secrétaires adjoints*

BRUNEL, *Archiviste.*

CHAVANNAZ, *Trésorier.*

GAYON, *,

MILLARDET, *,

DE LAGRANDEVAL, *,

PÉREZ, *,

AZAM, *,

BOUCHARD, O. *,

MORISOT,

JOLYET,

LESPIAULT, *,

SOULÉ, *,

HAUTREUX, *,

BAYSSELLANCE, O. *,

Membres du Conseil.

Membres titulaires (1).

MM. AIGNAN, professeur au Lycée de Mont-le-Marsan.

* ASTOR, professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

AUGIS, *, ingénieur de la Compagnie du Midi.

AZAM, *, professeur à la Faculté de Médecine.

BADAL, *, professeur à la Faculté de Médecine.

BARCKHAUSEN, *, professeur à la Faculté de Droit.

BARTHE, professeur à la Faculté de Médecine.

BAYSSELLANCE, O. *, ingénieur des Constructions navales en retraite.
maire de Bordeaux.

BERGONIÉ, professeur à la Faculté de Médecine.

BLAREZ, professeur à la Faculté de Médecine.

BORDIER, préparateur de physique à la Faculté de médecine.

BOUCHARD, O. *, professeur à la Faculté de Médecine.

BOULOUCHE, professeur au Lycée.

BROCHON (E.-H.), avocat à la Cour d'Appel.

BRUNEL, professeur de calcul infinitésimal à la Faculté des Sciences.

CAGNIEUL, ancien préparateur à la Faculté des Sciences.

(1) Les membres dont le nom est précédé d'un astérisque sont membres à vie.

MM. CARI-MANTRAND, chimiste en chef des Contributions indirectes.

CARLÈS, agrégé à la Faculté de Médecine.

CARMIGNAC-DESCOMBES, ingénieur des Manufactures de l'État à Nantes.

CARON, professeur de Mathématiques au Lycée en retraite.

CHADU, professeur de Mathématiques au Lycée.

CHAVANNAZ, licencié ès sciences, étudiant en médecine.

CHENEVIER, chimiste au Chemin de fer du Midi.

CHEVASTELON, préparateur de Chimie à la Faculté des Sciences.

COLOT, licencié ès sciences, professeur de Mathématiques.

COUPERIE, président de la Société d'Agriculture.

CROIZIER, *, capitaine en retraite.

DELMAS, *, docteur en médecine, direct. de l'hydrothérapie des Hôpitaux.

DELMAS, ancien élève de l'École polytechnique.

DENIGÈS, professeur à la Faculté de Médecine.

DEVAUX, maître de conférences à la Faculté des Sciences

DOUBLET, aide-astronome à l'Observatoire.

DROGUET, *, directeur des postes et télégraphes, en retraite

DUBOURG, chimiste à la Douane.

DUCHEMIN, chimiste adjoint des Contributions indirectes.

DUPUY, professeur de Mathématiques au Lycée, en retraite.

DURÈGNE, sous-ingénieur au Télégraphe.

ELGOYHEN, élève à la Faculté des Sciences.

ELLIE, ingénieur civil.

FABRY, professeur de Physique au Lycée.

FALLOT, professeur à la Faculté des Sciences.

FIGUIER, *, professeur à la Faculté de Médecine.

FOUGEROUX, percepteur des Contributions directes.

* **FOURNET**,  A., ancien fabricant de produits chimiques.

GADEN, négociant.

GAULNE (DE), propriétaire.

* **GAYON**, *, professeur de Chimie à la Faculté des Sciences, chimiste en chef à la Douane.

GENDRON, électricien.

GLOTIN, négociant

GOGUEL, chargé de conférences à la Faculté des Sciences.

GUESTIER (Daniel), négociant.

GUILLAUD, professeur à la Faculté de Médecine.

GYOUX, docteur en médecine.

HAUTREUX, *, lieutenant de vaisseau, directeur des mouvements du port en retraite.

HUGOT, préparateur à la Faculté des Sciences.

ISSALY (l'abbé), licencié ès sciences mathématiques.

JOANNIS, professeur à la Faculté des Sciences.

JOLYET, professeur à la Faculté de Médecine.

JOUËT, propriétaire.

KOWALSKI, professeur de Mathématiques.

KÜNSTLER, professeur adjoint à la Faculté des Sciences.

MM. LABAT, *, ingénieur des constructions maritimes.
LABORDE, préparateur de la Station agronomique.
LACROIX, professeur de Mathématiques au Lycée.
LAGACHE, ingénieur des Arts et Manufactures.
LAGRANDVAL (DE), *, professeur de Mathématiques spéciales au Lycée, maître de conférences à la Faculté des Sciences.
LAMEY, chimiste.
LANDE, *, agrégé à la Faculté de Médecine, médecin adjoint des hôpitaux.
LAVAL, professeur de Physique et de Chimie aux Écoles communales.
LAVERGNE (comte DE), *, propriétaire.
LE HOUCHU, professeur d'hydrographie.
***LESPIAULT**, *, doyen de la Faculté des Sciences.
MERGET, *, professeur honoraire à la Faculté de Médecine.
MESTRE, pharmacien-chimiste.
MICÉ, *, recteur de l'Académie de Clermont.
MILLARDET, *, correspondant de l'Institut, professeur de Botanique à la Faculté des Sciences.
MORISOT, professeur à la Faculté des Sciences.
PÉREZ, *, professeur de Zoologie à la Faculté des Sciences.
PETIT, docteur ès Sciences naturelles, chef des travaux de botanique à la Faculté des Sciences.
PICART, aide-astronome à l'Observatoire, chargé de cours à la Faculté des Sciences.
PIÉCHAUD, agrégé à la Faculté Médecine.
PIONCHON, professeur à la Faculté des Sciences.
PRAT, chimiste.
RAGAIN, licencié ès sciences, professeur de dessin graphique au Lycée.
RAYET (G.), *, correspondant de l'Institut, professeur d'Astronomie physique à la Faculté des Sciences, directeur de l'Observatoire de Bordeaux.
ROCH, chimiste.
RODIER, agrégé de l'Université.
ROUX, docteur en médecine.
ROZIER, professeur de Mathématiques.
SOULÉ, *, officier supérieur du génie en retraite.
***TANNÉRY** (P.), ingénieur des Manufactures de l'État, à Paris.
TURPAIN, licencié ès sciences, étudiant.
TRENQUELÉON (DE BATZ DE), professeur de Mathématiques au Lycée.
VERGELY, *, professeur à la Faculté de Médecine.
VIAULT, professeur à la Faculté de Médecine.
VOLONTAT (DE), *, ingénieur de Ponts et Chaussées

Membres honoraires.

MM. BATTAGLINI (G.), professeur à l'Université de Rome, rédacteur du *Giornale di Matematiche*.
BONCOMPAGNI (le prince D. Balthazar), à Rome.

MM. DARBOUX (G.), *, membre de l'Institut, doyen de la Faculté des Sciences de Paris.

DE TILLY, major d'Artillerie, directeur de l'arsenal d'Anvers.

FORTI (Angelo), ancien profess. de Mathématiques au Lycée Royal de Pise.

FRENET, *, professeur honoraire à la Faculté des Sciences de Lyon, à Périgueux.

KOWALSKI, directeur de l'Observatoire de l'Université impériale de Kazan (Russie).

LINDER, O. *, inspecteur général des Mines, à Paris.

RUBINI (R.), professeur à l'Université Royale de Naples.

WEYR (Em.), professeur à l'Université Impériale de Vienne.

Membres correspondants.

MM. ANDREEFF, professeur à l'Université de Kharkof.

ARDISSONE, professeur de Botanique à l'École Royale d'Agriculture de Milan.

ARIÈS, capitaine du Génie.

BJERKNES, professeur à l'Université de Christiania.

CURTZE (Max.), professeur au Gymnase de Thorn.

DILLNER (G.), professeur à l'Université d'Upsal.

ÉLIE, professeur au collège d'Abbeville.

ERNST (A.), professeur d'Histoire naturelle à l'Université de Caracas.

GARBIGLIETTI, docteur en médecine, à Turin.

GAUTHIER-VILLARS, O. *, ancien élève de l'École Polytechnique, libraire éditeur, à Paris.

GOMES TEIXEIRA (F.), professeur à l'Université de Coimbre.

GRAINDORGE, professeur à l'École des Mines, à Liège.

GÜNTHER (Dr. Sig.), professeur au Gymnase d'Ansbach.

HAILLECOURT, inspecteur d'Académie en retraite, à Périgueux.

HAYDEN, géologue du Gouvernement des États-Unis.

IMCHENETSKY, membre de l'Académie Impériale de Saint-Petersbourg.

LAISANT, *, ancien officier du Génie, député de la Loire-Inférieure.

MUELLER (baron Ferd. von), membre de la Société Royale de Londres, directeur du Jardin Botanique de Melbourne (Australie).

PEAUCELLIER, O. *, général du génie.

PICART, professeur de Botanique en retraite, à Marmande (Lot-et-Garonne).

PONSOT (M^{me}), propriétaire aux Annereaux, près Libourne.

ROIG Y TORRES (D. Rafael), naturaliste à Barcelone, directeur de la *Cronica Científica*.

ROUMEGUÈRE, naturaliste, à Toulouse, rédacteur de la *Revue Mycologique*.

ROUX, *, docteur en Médecine, à Paris.

TRÉVISAN DE SAINT-LÉON (comte de), à Milan.

WEYR (Ed.), professeur à l'Université de Prague.

EXTRAITS

DES

PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES DE LA SOCIÉTÉ

ANNÉE 1891-92.

Présidence de M. DUPUY.

Séance du 19 novembre 1891. — La Société procède au renouvellement de son Bureau pour l'année 1891-92. Sont élus :

Président.....	M. MERGET.
Vice-Président.....	M. GAYON.
Secrétaire général.....	M. ABRIA.
Secrétaires adjoints.....	MM. CROIZIER ET PIONCHON.
Archiviste.....	M. BRUNEL.
Trésorier.....	M. N...

Conseil d'administration :

1 ^{re} SÉRIE	2 ^e SÉRIE	3 ^e SÉRIE
MM. LESPIAULT.	MM. RAYET.	MM. DUPUY.
SOULÉ.	MILLARDET.	BOUCHARD.
HAUTREUX.	DE LAGRANVAL.	MORISOT.
BAYSSELLANCE.	PÉREZ.	JOLYET.

— M. HAUTREUX fait les communications suivantes :

1^o *Les glaces dans le détroit de Davis et dans la baie de Cumberland* (automne de 1891).

L'*Éra*, schooner américain, a fait une campagne de pêche dans le détroit de Davis, du 20 juillet au 7 septembre; il donne des renseignements précieux sur la situation glaciaire.

Le 2 août, les glaces furent rencontrées par 65° latitude Nord, dérivant de la baie de Cumberland.

Du 11 au 13 août, un violent coup de vent de N.-E. jeta toutes ces glaces à la côte.

L'*Éra* quitta ces régions le 28 août et regagna le détroit de Belle-Isle le 7 septembre. Dans ce trajet, il ne rencontra que très peu de glaces au large de Belle-Isle.

Il semble, d'après ce rapport et d'après d'autres renseignements, que la prochaine saison des glaces sur le banc de Terre-Neuve (1892) sera peu rigoureuse ; très certainement moins dure que celle de 1890 et peut-être même moins encore que celle de 1891 que nous venons de passer.

L'année 1892 se rapprocherait, comme état glaciaire, de l'année 1888, où les glaces ont été minimum sur le grand Banc, et si l'on veut admettre leur influence sur le climat européen et celui de Bordeaux en particulier, cela ferait présager pour notre région : un hiver peu rigoureux ; printemps pluvieux, sans gelées tardives ; été pluvieux, sans beaucoup d'orages ; automne sec.

2^e Le cyclone du 6 octobre 1891.

Le *Pilot-Chart* de novembre contient la carte des isobares et les diagrammes barométriques voisins du centre dressés d'après les observations de 82 navires, qui se trouvaient à cette date entre l'Angleterre et Terre-Neuve, reliées avec les observations terrestres d'Europe et d'Amérique au même moment.

Ce cyclone, originaire des régions polaires voisines du Grönland vers le 2 et 3 octobre, était resté stationnaire auprès des Rockall (57° lat. N.) pendant les journées des 4, 5 et 6 octobre, produisant des tempêtes très violentes et sur mer et sur les côtes de la Grande-Bretagne.

La pression barométrique est descendue au centre à 706^{mm}. Le diamètre de son action s'est étendu sur 2,000 milles marins ; il occupait toute la surface de l'Atlantique depuis Terre-Neuve jusqu'à la mer du Nord. Le gradient barométrique était très faible et on n'a pas constaté de calme central ; le lit des vents de tempête était très éloigné du centre, à 400 milles environ, entre les isobares de 735 et 745^{mm}, et occupait un espace d'au moins 700 milles en longueur. Si l'on compare ses caractères à ceux de l'ouragan du 18 août dernier qui a ravagé la Martinique, on constate les différences essentielles qui existent entre les cyclones tropicaux et ceux des hautes latitudes et qui sont pour les ouragans des tropiques : un faible diamètre (tout le cyclone ne dépassait guère les limites de la Martinique), le calme central et un gradient barométrique très raide présentant la forme d'un entonnoir, enfin les vents les plus violents très rapprochés du centre.

Ces deux caractères cycloniques si dissemblables indiquent la différence de formation des deux mouvements tournants : l'un, naissant à la limite des pluies équatoriales et des alisés, se forme autour

d'un centre de précipitation et de condensation : c'est le vide barométrique qui engendre le mouvement cyclonique; l'autre, naissant dans les régions polaires, près des hautes pressions, est le résultat d'un violent courant d'air très étendu qui forme tourbillon sur la rive gauche et donne le vide barométrique comme conséquence du mouvement tournant.

3^o *Le cyclone de la Martinique du 19 août 1891.*

Les renseignements fournis sur ce cyclone par le *Pilot-Chart* d'octobre montrent que le tourbillon se trouvant le 19 à la Martinique était le 22 aux îles Turques; sa vitesse de translation avait été de 720 milles en soixante-douze heures, soit 10 milles à l'heure. La courbe barométrique donne comme minimum 0,729; le centre de l'entonnoir a traversé l'île en deux heures : il n'avait donc que 20 milles de diamètre et tout le cyclone n'avait pas plus de 40 milles. Malgré son extrême violence, ce fut plutôt une vaste trombe d'eau qu'un véritable cyclone, car son action débordait à peine l'île de la Martinique.

Comme caractères spéciaux : le thermomètre a marqué de 33 à 38°; il est tombé plus de 100^{mm} d'eau en trois heures; des accidents de surdité ont été ressentis par les habitants pendant la baisse si subite du baromètre. La tempête se déclina à six heures du soir; mais déjà, à dix heures du matin, des pêcheurs avaient signalé, sur la côte Est de l'île, une lame énorme de 30 mètres de hauteur, qui avait balayé le cap Caravelle, à l'Est de l'île. Les éclairs furent incessants, sans tonnerre, et l'on ressentit deux secousses de tremblement de terre à environ cinq secondes d'intervalle. Les toits des maisons furent enlevés, 700 personnes périrent, 50 navires ont fait naufrage et la famine menaça un instant, car les vivres augmentèrent de 300 %. Les arbres, la végétation furent détruits comme si le feu y avait passé.

Le trajet de ce cyclone a suivi l'O.-N.-O., de la Martinique à la Floride, se terminant le 25 août dans le golfe du Mexique; il ne s'est pas incurvé dans le Nord ainsi que le font les cyclones tropicaux de grande envergure. A cette date du 19 août, il existait d'autres dépressions sur l'Atlantique :

1^o Aux environs des îles du Cap-Vert, une dépression a suivi le parcours ordinaire, traversé tout l'Atlantique, et est parvenue en Écosse le 1^{er} septembre; au Cap-Vert lui-même, il n'y avait aucune apparence de perturbation;

2° Une dépression existait, du 19 au 20, au nord des Bermudes;

3° Une autre existait le 18 sur le Saint-Laurent;

4° Enfin une autre existait du 18 au 20 en Irlande, et le 22 amenait une tempête dans le fond du golfe de Gascogne.

On voit que le même jour, tout autour de l'anticyclone océanique, il s'est formé cinq dépressions distinctes ayant chacune leur marche spéciale.

— M. BRUNEL fait ensuite une communication à la Société sur les contours tracés sur les surfaces.

Il montre d'abord comment s'établit d'une façon simple la formule d'Euler généralisée pour une surface de genre p :

$$F + S = A + 2 - 2p$$

où F est le nombre des faces, S le nombre des sommets et A le nombre des arêtes. La formule n'est vraie qu'à partir d'une certaine valeur des nombres F , S et A .

Le contour le plus simple est celui où F et S sont tous deux égaux à l'unité; alors A est égal à $2p$.

Ce contour s'était déjà présenté dans l'étude des configurations symétriques tracées sur une surface quelconque. Il est particulièrement important à l'égard des contours tracés sur les surfaces en ce qu'il permet de montrer l'existence de symboles en nombre fini pour les surfaces de genre quelconque correspondant aux contours sans points doubles tracés sur les surfaces. Il permet, en un mot, d'arriver simplement à *une représentation symbolique importante des nœuds*.

Séance du 3 décembre 1891. — M. CHAVANNAZ est élu trésorier.

M. DELMAS est nommé membre titulaire de la Société.

Le Secrétaire donne lecture d'une note envoyée par MM. A. ARGAN et P. CHABOT sur la régularisation du rendement lumineux d'un bec de gaz à double courant d'air.

L'expérience nous a montré qu'un bec de gaz à double courant d'air surmonté d'un verre de 20 à 25 centimètres de haut ne présente une *dépense lumineuse* $\frac{V}{I}$ avantageuse que lorsque la dépense de gaz brûlé à l'heure est assez forte; pour les débits de gaz peu élevés, la combustion est trop complète et la quantité de lumière produite très faible.

Il est donc certain que si l'on diminue la quantité d'air admise

dans le bec en même temps que l'on diminue la quantité de gaz qui l'alimente, la combustion s'effectuera dans des conditions meilleures au point de vue de la lumière produite, et le rendement lumineux du bec, pour le débit considéré, sera notablement accru.

Les becs à double courant d'air sont la plupart ornés d'une sorte de panier en métal ou en porcelaine percé de trous nombreux; ce panier, placé au-dessous de la couronne en stéatite sur laquelle brûle le gaz, distribue l'air à l'intérieur et à l'extérieur de la flamme. Ce dispositif, qui peut être utile, n'est pas indispensable, car on construit souvent les becs sans panier. Il serait assurément avantageux de remplacer le panier à orifices fixes par une sorte de tambour percé d'ouvertures et recouvert d'une bague également munie de fenêtres; en tournant convenablement la bague, on donnerait un passage plus ou moins large à l'air qui alimente la flamme. Ce tambour et cette bague, disposés comme les prises d'air du *brûleur Bunsen*, auraient pour but de faire brûler toujours dans les meilleures conditions possibles les quantités de gaz faibles ou fortes que l'on donnerait au bec. Ce serait là un véritable *régulateur* du rendement lumineux du bec de gaz à double courant d'air. On ne saurait objecter que cette addition serait coûteuse, car elle ne serait pas plus compliquée que le panier ordinaire ou que la *manette* destinée à faire brûler le bec en veilleuse, appendices que l'on trouve sur presque tous les becs commerciaux.

Nous avons vérifié ces prévisions par l'expérience. Un bec à double courant d'air, sans panier, à brûleur en stéatite, a été étudié au point de vue du rendement lumineux qu'il fournit quand on fait croître progressivement le débit. Puis, en dessous de la garniture métallique supportant le verre, on l'a muni d'un tambour percé latéralement de quatre ouvertures; sur ce tambour tournait une bague large, percée également de quatre ouvertures, et l'on a répété les mesures photométriques en tournant chaque fois la bague de manière à rendre la flamme éclairante et à l'amener sur le point de filer. Il est certain que la bague n'était pas tournée dans la position exacte qui pourrait assurer le rendement lumineux maximum, mais on se plaçait dans les conditions qui assurent, d'après nos expériences antérieures, un rendement lumineux voisin du plus avantageux que le bec transformé puisse produire pour le débit considéré.

Le tableau suivant résume nos mesures.

La dépense lumineuse $\frac{V}{I}$ est le nombre de litres de gaz brûlés à

l'heure par *carcel* produit; le débit V est exprimé en litres et l'intensité I de la lumière fournie par la flamme est mesurée en *carcels*.

Rendements lumineux d'un bec de gaz à double courant d'air suivant qu'il est muni ou non du régulateur.

Débit V	Intensité I		Dépense lumineuse $\frac{V}{I}$		OBSERVATIONS.
	sans régulateur.	avec régulateur.	sans régulateur.	avec régulateur.	
litres.					
91	0,25	0,797	370	114	Ouvertures presque fermées.
98	0,31	0,933	315	105	Ouvertures un peu plus ouvertes.
126	0,65	1,177	195	107	Flamme sur le point de fléir.
145	1,03	1,613	140	90	Flamme flante avec régulateur.
179	1,79	2,163	100	83	Id.
225	2,47	2,705	91	83	Ouvertures largement ouvertes.

Ces expériences montrent que le régulateur proposé améliore le rendement du bec et produit une économie supérieure à 20 %. Il en est ainsi tant que l'on reste au-dessous du débit donnant au bec le rendement maximum, que l'on n'utilise pas souvent dans la pratique afin d'éviter un débit exagéré, voisin de 200 litres, pour le bec ci-dessus.

Le régulateur permet de se servir du bec, en lui faisant consommer environ 100 litres de gaz par heure, tout en produisant avantageusement une quantité de lumière trois fois plus grande que celle du bec sans régulateur.

— MM. GAYON et DUBOURG annoncent qu'ils ont trouvé de la dextrine ou des substances dextriniformes dans tous les miels qu'ils ont analysés. Mais, si on recherche cette substance dans le miel lui-même, on a quelque peine à en démontrer l'existence, parce qu'elle y est en faible proportion; si, au contraire, on fait fermenter le miel, et si on analyse l'hydromel obtenu, toutes les substances sucrées ayant disparu, la dextrine devient facile à caractériser par son action sur la lumière polarisée et par sa transformation en glucose.

Séance du 17 décembre 1891. — Le dépouillement du scrutin pour la fixation de l'heure des séances donne les résultats suivants :

Nombre de votants pour les séances à 2 heures de l'après-midi...	7
— — — — — 4 — — — —	31
— — — — — 8 — — — —	12

L'heure des séances est alors fixée à 4 heures de l'après-midi.

— M. DUPUY est élu président en remplacement de M. Merçet, démissionnaire.

— M. AZAM est nommé membre du Conseil d'administration en remplacement de M. Dupuy.

— M. DEVAUX, maître de conférences à la Faculté des sciences, est nommé membre titulaire de la Société.

— M. MORISOT fait la communication suivante sur la polarisation des électrodes.

M. Morisot a cherché quelle était la part légitimement attribuable, dans l'affaiblissement plus ou moins rapide des piles, aux trois causes généralement invoquées pour expliquer cet affaiblissement, à savoir : 1^o la polarisation des électrodes, c'est-à-dire la formation d'un courant inverse du courant principal; 2^o l'accroissement de résistance produit par le corps polarisant; 3^o l'accroissement de résistance dû à l'altération des liquides.

M. Morisot a d'abord étudié des piles formées d'un seul élément, à liquide unique, sans diaphragme ni dépolarisant. Le zinc formant toujours le pôle négatif, le pôle positif était dans les uns une lame de cuivre, dans les autres une ou plusieurs plaques de charbon conducteur. Le liquide était tantôt de l'eau plus ou moins acidulée d'acide sulfurique, tantôt une solution plus ou moins concentrée de sulfate de zinc.

Les résultats étaient comparés de la manière suivante. Pour chaque expérience on traçait :

1^o Les courbes des intensités correspondant aux résistances auxiliaires 5 ohms, 10 ohms, 15 ohms, en notant surtout l'intensité relative à 10 ohms, c'est-à-dire à la résistance de régime.

2^o A l'aide des trois intensités précédemment indiquées il est facile de connaître, au moment de chaque observation, la force électromotrice en volts et la résistance totale. On a tracé les courbes indiquant la marche de ces quantités pour chaque couple étudié.

L'inspection de ces courbes montre immédiatement les résultats suivants :

1^o L'intensité, comme la force électromotrice, décroît plus ou moins vite, mais non indéfiniment. Elle tend vers une limite atteinte en quelques minutes par les éléments à cuivre, — après six heures au plus tôt par les éléments à charbon unique, — après trente-six heures à peine par les éléments à charbons multiples.

2^o Cette limite asymptotique est très faible (0^{voit}, 25 environ) pour les éléments à cuivre, surtout avec les solutions de zinc. — Elle

est encore assez faible ($0^{\text{vol}},25$ environ) avec les éléments à charbon plongeant dans du sulfate de zinc; elle est plus forte ($0^{\text{vol}},50$ environ) pour les éléments à charbons plongeant dans l'eau acidulée, mais la dépense de zinc est beaucoup plus grande.

3° Le titre de la dissolution influe peu sur la valeur de la force électromotrice initiale et de la force électromotrice finale.

4° La résistance, dans tous les cas étudiés, a varié très peu et peut être considérée, au moins en première approximation, comme constante : c'est donc *surtout la polarisation des électrodes qui agit dans l'affaiblissement des piles.*

M. Morisot a cherché à soumettre au calcul analytique les faits observés, afin de trouver une expression mathématique qui permette de connaître l'état d'une pile en un moment quelconque, moyennant qu'on possède d'avance certaines données, ou paramètres caractéristiques du couple.

La loi d'Ohm donne la relation

$$(1) \quad F = Ri,$$

F désignant la force électromotrice exprimée en volts, pour un instant donné; R la résistance totale au même instant (exprimée en ohms); i l'intensité au même instant (exprimée en ampères).

D'autre part, F, la force électromotrice réelle, est l'excès de la force électromotrice initiale (E ou F_0) sur la force électromotrice de polarisation. On attribue pour cause à cette dernière la fixation, par le courant lui-même sur la lame non attaquée, d'une certaine masse H de matière attaquable, de l'hydrogène par exemple.

L'hypothèse la plus simple et la plus probable consiste à considérer la force électromotrice de polarisation comme proportionnelle à cette masse H. Si donc on appelle γ la force électromotrice que produirait la fixation d'une masse égale à l'unité, on a pour expression de la force électromotrice de polarisation le produit γH , et par suite

$$(2) \quad F = E - \gamma H.$$

Considérons, d'autre part, ce qui se passe pendant un temps dt assez court pour que, pendant la durée, l'intensité, comme les autres grandeurs considérées, puissent être regardées comme constantes.

Le courant libère dans l'unité de temps (l'heure par exemple) a grammes d'hydrogène par ampère. Avec l'intensité i , pendant le temps dt , il libérera *aidt*. Si cette masse était tout entière fixée

sur le charbon ou le cuivre, l'accroissement dH serait exprimé par $aidt$ et on aurait

$$(3) \quad \frac{dH}{dt} = ai.$$

La substitution, dans cette expression, aux quantités $\frac{dH}{dt}$ et i de leurs valeurs tirées des deux relations (1) et (2) donnerait l'équation différentielle

$$(4) \quad \frac{dF}{dt} + \frac{\gamma a}{R} F = 0,$$

qui fournit l'intégrale

$$(5) \quad F = F_0 e^{-\frac{\gamma a}{R} t}.$$

R est admis constant; F décroîtrait comme les termes d'une progression géométrique, sans autre limite que zéro. Or, l'expérience nous a révélé que la limite de F était supérieure à 0.

L'observation attentive des phénomènes nous montre, en effet, l'inexactitude de l'hypothèse consistant à considérer tout l'hydrogène libéré ($aidt$) comme fixé. — On voit qu'il s'en dégage une partie. — Il est facile de savoir combien. La masse H antérieurement fixée n'est retenue sur le charbon (ou le cuivre) que parce qu'elle est électrisée. Or, la masse nouvelle $aidt$ est électrisée de la même façon. Il existe donc une répulsion qui écarte de la lame une quantité proportionnelle aux masses en présence : $aidt$ qui arrive et H qui était antérieurement fixé.

L'accroissement dH a donc pour expression

$$(6) \quad dH = aidt - q.ai.Hdt,$$

où q est une constante désignant la masse qui serait repoussée si les masses ai et H étaient égales à l'unité.

D'où

$$(7) \quad \frac{dH}{dt} = ai(1 - qH)dt.$$

Si nous substituons dans cette relation, aux quantités H , $\frac{dH}{dt}$ et i , leurs valeurs tirées des équations (1) et (2), nous avons l'équation différentielle

$$(8) \quad \frac{dF}{dt} - \frac{a}{R} (qE - \gamma)F - \frac{aq}{R} F^2 = 0,$$

qui donne l'intégrale

$$(9) \quad F = \frac{E \left(1 - \frac{\eta}{qE} \right)}{1 - \frac{\eta}{qE} e^{-\frac{a}{R}(qE - \eta)}}$$

de la forme

$$(10) \quad F = \frac{E(1-L)}{1 - Le^{-p}},$$

en posant

$$(11) \quad L = \frac{\eta}{qE}$$

$$(12) \quad p = \frac{a}{R}(qE - \eta).$$

Cette expression (10) de la force électromotrice a donné, dans tous les cas étudiés, des nombres remarquablement concordants avec l'expérience.

Pour calculer les paramètres géométriques L et p qui permettent de construire la courbe, il suffit de trois observations faites à des époques équidistantes $0, \tau, 2\tau$, ayant donné des forces électromotrices F_0 ou E, F_1, F_2 .

On a

$$(13) \quad y = e^{-p\tau} = \frac{F_0(F_1 - F_2)}{F_2(F_0 - F_1)},$$

d'où

$$(14) \quad p = \frac{Ct. \log e^{-p\tau}}{\tau \log e}$$

et

$$(15) \quad L = \frac{F_0 - F_1}{F_0 - F_2 y}.$$

Enfin, pour calculer les paramètres physiques η et q , on emploie les relations (11) et (12) qui donnent

$$(16) \quad \eta = \frac{pR}{a \left(\frac{1}{L} - 1 \right)}$$

et

$$(17) \quad q = \frac{m}{EL}.$$

Remarquons qu'à l'état définitif, quand $\frac{dH}{dt} = 0$, on a

$$1 - qH = 0,$$

d'où

$$(18) \quad H = \frac{1}{q}.$$

Cet inverse de la quantité q fait donc connaître la quantité d'hydrogène fixée sur la lame quand elle est saturée.

M. Morisot se propose de compléter la présente communication en faisant connaître les détails expérimentaux ou mathématiques non mentionnés dans ce résumé.

Il se propose aussi d'appliquer la méthode présentement exposée à l'étude de nouveaux couples de piles, et de chercher les relations qui doivent exister entre les propriétés physiques ou chimiques des corps employés dans un couple, et les paramètres caractéristiques de ce couple (E , R , r , q).

— M. CARLES fait la communication suivante sur la préparation⁺ du sulfate de quinine léger :

Depuis que le dernier Codex s'est montré plus sévère à l'égard de l'essai du sulfate de quinine officinal, les fabricants ont dû s'efforcer de le livrer plus pur qu'auparavant, et il s'en est suivi dans la forme cristalline et dans l'aspect général de ce médicament des modifications si sensibles que, dans divers pays, il est devenu suspect de fraude.

Tandis qu'en effet l'ancien sulfate quinique, toujours souillé de cinchonidine, était en cristaux cotonneux, opaques, minuscules et légers, le nouveau, plus pur, est naturellement translucide et en cristaux gros, peu volumineux et lourds.

Cette modification apportée à un agent thérapeutique d'aussi grande valeur et si universellement apprécié, ne semble pas avoir troublé outre mesure les habitudes européennes, ni celle des grands centres étrangers où le pharmacien débite directement le sel de quinine et peut le pulvériser et le doser avant de le livrer en nature aux malades; mais il n'en est pas, dit-on, de même dans une multitude de localités africaines, sud-américaines et autres, où on a coutume d'avoir sur la table la quinine, à côté du sel et des épices, et où l'on évalue les doses, non à la balance, mais au volume. Enfin, il ne faut pas oublier que l'on accuse le sulfate lourd, ainsi pris en nature, d'agacer plus facilement la muqueuse gastrique que ne le fait le sulfate léger. Ce soupçon prend assurément de la con-

sistance lorsque l'on songe à la facilité relative avec laquelle ce dernier doit se dissoudre dans le suc stomacal et à la flexibilité de ses cristaux : en opposition avec l'insolubilité relative aussi des premiers et la ténacité des cristaux, qui, pendant la digestion, piquent plus douloureusement et plus profondément la muqueuse gastrique.

En présence de tous ces faits, on comprend pourquoi cette classe de consommateurs défend ce que l'on a appelé sa routine et ses préjugés, et pourquoi, en conséquence, les fabricants recherchent une méthode qui leur donne des cristaux plus fins que ceux qui se forment sous l'influence d'un refroidissement brusque combiné avec un brassage continu. Ce procédé, conseillé par M. Yvon, est employé depuis de longues années dans les raffineries de salpêtre et ailleurs pour avoir des sels en cristaux menus et purs.

Dans une des dernières séances de la Société de Pharmacie de Paris, M. de Vrij, savant hollandais bien connu dans le monde quinologiste, a annoncé qu'il possédait un tour de main capable de produire du sulfate léger. Mais comme il a réservé le bénéfice de son secret à ses seuls compatriotes, nous avons cru rendre service aux fabricants de France, patrie d'origine du sulfate de quinine, en publiant une façon d'arriver à un résultat pareil.

Le principe de cette méthode est fort ancien, puisqu'il date de plus de vingt ans ; que l'expérience première a eu pour témoins MM. Bussy, Buignet, Personne, Jungfleisch, Prunier, Champigny, et qu'elle est consignée sur les ouvrages classiques ⁽¹⁾. Chacun, du reste, pourra la répéter comme suit :

Dans un tube à essai aux trois quarts plein d'eau, introduisez un ou deux décigrammes de sulfate de quinine ordinaire, agitez très vivement pendant deux minutes, filtrez, et vous obtiendrez une solution de sel de quinine qui, malgré sa saturation, ne renferme guère plus de 0,05 centigrammes de sel. Eh bien ! dans cette liqueur limpide, ajoutez quelques cristaux de sulfate d'ammoniaque, retournez doucement le tube jusqu'à dissolution du sel et le liquide se remplira aussitôt de cristaux si déliés et si volumineux qu'ils occuperont tout le tube. Bien mieux, si la température ambiante est de 25 degrés environ, comme en été, et si le tube est de calibre étroit, la matière se prendra si bien que vous pourrez retourner le récipient avec précaution sans que l'eau s'en échappe,

Comme nous avons primitivement appliqué cette réaction au

(1) Soubeiran et Regnaud, 8^e édit., p. 28.

dosage de la quinine des quinquinas, certaines personnes ont objecté qu'elle constituait une cause d'erreur majorative, vu qu'il se formerait ainsi un sulfate double de quinine et d'ammoniaque. Hâtons-nous de répliquer que c'est là une assertion erronée. L'expérience démontre, en effet, que le sulfate d'ammoniaque n'a ici qu'une action physique ; qu'il diminue simplement et brusquement le coefficient de solubilité du sulfate de quinine sur place et qu'il amorce la cristallisation sans entrer en combinaison. Ce sulfate d'ammoniaque, on le retrouve en entier dans les eaux-mères, si bien que le sulfate de quinine ainsi séparé, claircé et desséché n'influence pas le réactif de Nessler ⁽¹⁾, si sensible cependant à l'endroit des sels ammoniacaux.

Pour faire l'application de ce qui précède à la cristallisation du sulfate de quinine industriel, on peut procéder de deux façons :

1^o Lorsque le sulfate de quinine comprimé a été redissous dans les trente parties d'eau bouillante réglementaires, on arrête la chaleur, on projette dans la bassine le sulfate d'ammoniaque en cristaux, on agite une ou deux minutes, c'est-à-dire juste le temps nécessaire pour le faire dissoudre et disséminer le duvet quinique formé dans toute la masse ; puis on laisse au repos et on termine les opérations subséquentes comme d'habitude.

2^o Ou bien (et cette variante paraît préférable) on sature à part, à 50 ou 60 degrés, un volume d'eau représentant le dixième au plus du grand cristalliseur, avec du sulfate de quinine pur ; et, quand on est prêt à arrêter la vapeur ou le feu, on ajoute au liquide précédent à 60 degrés la quantité voulue de cristaux de sulfate d'ammoniaque ; on brasse vivement, il se prend en bouillie épaisse et aussitôt on le répand dans le grand bain, qui, en quelques minutes, est aussi près de se solidifier. Dès ce moment, on n'a plus encore qu'à laisser refroidir et à suivre les traitements d'usage.

Il est utile, toutefois, de ne pas oublier que, pour obtenir le maximum d'effet, le sulfate d'ammoniaque doit être projeté dans les liqueurs saturées de sulfate de quinine, non pas à l'état de solution aqueuse, même très concentrée, *mais en cristaux seulement*, et que ces cristaux doivent être assez gros et sans débris, car il est essentiel que leur solution au contact de la quinine soit relativement lente. Comme proportion, il nous a paru que quatre grammes de sel par litre de liquide était celle qui fournissait les meilleurs

(1) Iodure de potassium saturé de biiodure de mercure et additionné ensuite de potasse. Cette liqueur, rendue limpide par repos ou filtration, rougit au contact des moindres traces d'ammoniaque. (V. Fresenius, t. I, p. 104.)

résultats, quoique à deux millièmes et même au-dessous les modifications apportées à la forme cristalline soient déjà bien sensibles.

Pour se faire une idée des différences réelles qui existent entre la majeure partie des cristaux duveteux ainsi obtenus et le même sulfate quinine pur commercial, il suffit de porter un mélange des deux sous le microscope, et l'on aura aussitôt le tableau d'une brassée de bouts de ficelle jetée sur un tas de pilotis. Si, à ce moment, on songe aux préjugés des colons, qui ne veulent prendre en nature que du sulfate léger, on ne les trouvera peut-être pas aussi mal fondés!

Mais le sulfate d'ammoniaque, ainsi employé, possède encore un autre avantage : il diminue de moitié environ la proportion de sulfate de quinine conservé dans les eaux-mères ordinaires, ce qui augmente le rendement de 65 grammes environ de sel pur par hectolitre de liquide. Pour le déterminer dans ces eaux de cristallisation, il faut avoir recours à une solution titrée ⁽¹⁾ de tannin (ou autre réactif spécial des alcaloïdes), car les alcalis, comme le sulfate d'ammoniaque en excès, sont désormais impuissants à en rien précipiter.

Disons, en terminant, que nos expériences n'ont été faites qu'en petit et avec le matériel ordinaire des laboratoires d'essai; mais elles se sont produites avec une telle facilité que nous ne pouvons concevoir leur non-réussite sur les grandes quantités. Aux industriels de le décider!

Séance du 7 janvier 1892. — M. SOULÉ expose les lois de symétrie auxquelles l'ont conduit ses recherches sur les *Quotités* des valeurs des combinaisons.

On a n quantités, objets, lettres ou nombres en progression par différence, on les combine p à p avec répétition et on somme chaque combinaison. La *quotité* de chacune des valeurs différentes obtenues est le nombre de fois qu'elle entre dans l'ensemble des sommes des combinaisons.

Le but de cette étude est de chercher une méthode pratique relativement simple pour déterminer ces quotités et pour définir les relations qui peuvent exister entre leurs différents systèmes en faisant varier n et p depuis l'unité jusqu'à tel nombre que l'on voudra, p passant par toutes ces valeurs pour chaque valeur de n .

(1) A l'aide d'une solution connue de sulfate de quinine pur en liqueur additionnée d'acétate d'ammoniaque neutre.

Un système de quotités sera représenté par le symbole Q_n^p . Les quotités pour une valeur de p étant rangées suivant la progression des valeurs croissantes des combinaisons, le symbole $Q_n^p(t)$ indiquera que chaque terme de ce système a été avancé de t rangs.

La question pourrait être résolue en appliquant le *Théorème I*: $Q_n^p = Q_n^{p-1}(1) + Q_{n-1}^p(p)$, où chaque terme de Q_n^{p-1} est ajouté à un terme de Q_{n-1}^p , placés à leur rang, ainsi que le *Théorème II* sur l'égalité de deux termes de Q_n^p à égale distance des termes extrêmes. Mais cette méthode est longue et fatigante, et il y a lieu de chercher à la simplifier et à en généraliser les résultats.

On procède à cette fin par l'*opération des différences* qui relie les termes d'un système ainsi que les systèmes entre eux.

Si l'on convient de marquer d'un point le terme de chaque système Q_n^{p-1} sous lequel, d'après le théorème I, viendra se placer le premier terme de Q_{n-1}^p , pour former le système Q_n^p , on écrira les divers systèmes Q_n^p sur des lignes horizontales en faisant passer p par toutes les valeurs 1, 2, 3, ... et en mettant sur une même ligne verticale les termes affectés du point.

On dresse ainsi un tableau Q , de forme trapèze, qui se décompose en petits trapèzes, à bases horizontales, le premier contenant les termes des Q_n^p jusqu'au point, le deuxième sous lequel se placera Q_n^{p+1} pour former Q_n^{p+1} , le troisième sous l'influence de Q_n^{p+1} pour le même Q_n^{p+1} et ainsi de suite.

On prend ensuite les différences premières, D_1 , de chaque terme de Q_n^p au terme précédent, puis les différences deuxièmes, D_2 , de chaque terme à celui qui le précède de trois rangs. On sépare les D_{2r} dont le premier terme est pair des D_{2r} dont le premier terme est impair. On fait de nouveaux tableaux suivant que p est impair ou pair. On exposera seulement ce qui est relatif au cas de D_{2r} pour p impair, les autres cas se traitant de la même façon.

En continuant l'hypothèse, on opère des différences troisièmes Δ en retranchant dans D_{2r} chaque terme de celui qui le suit sur la même ligne verticale. On forme ainsi un tableau Δ , *Trapeze des Quotités*, qui a conduit au résultat cherché et sur lequel repose cette théorie.

Ce trapèze des Quotités présente plusieurs propriétés remarquables.

Théorème III. — Dans le triangle t et le trapèze T_1 , les termes contenus dans chacune des diagonales parallèles au côté (1) (2) sont tous égaux entre eux et au terme de cette diagonale qui se

conque, Δ_{c_1} , Δ_{c_2} , ... , Δ_{c_3} , ... se déduit du terme immédiatement inférieur de la diagonale parallèle au côté (1) (2) Δ_{1c} , Δ_{1s} , ... , Δ_{c1} , par la simple soustraction d'un nombre λ , μ , ν , ...

Théorème V. — Chacun des nombres λ , μ , ν , ... , pour une même valeur de n , est constant sur une même diagonale parallèle au côté (5) (4) pour le trapèze T_2 , au côté (6) (7) pour le trapèze T_3 et ainsi de suite.

Théorème VI. — Ces nombres constants se forment par simple voie d'addition et de soustraction, soit avec les lignes des points des Δ des quotités inférieures $Q_n^{p+\frac{1}{2}}$, $Q_n^{p-\frac{1}{2}}$, etc., soit avec les termes correspondants de ces quotités calculés jusqu'à la ligne des points seulement.

Ainsi le trapèze Δ des quotités se construira tout entier par la connaissance des termes seuls des lignes des points du trapèze Δ de Q_n^p et de quotités inférieures.

Cet exposé sera terminé dans la prochaine séance.

— M. CARLES fait ensuite la communication suivante sur l'antiseptie et l'acide borique.

Un savant narquois nous disait naguère : « S'il est exact que la direction du monde soit réservée dans l'avenir au nombre et aux petits, l'humanité est appelée, un jour, à saluer le microbe grand souverain de l'univers. »

Il faut bien reconnaître que la suprématie de l'être minuscule commence à s'affirmer déjà. N'est-ce pas lui, en effet, que, pendant toute notre vie, nous nous évertuons à vaincre dans la lutte pour l'existence? N'est-ce pas lui, et lui seul, qui a toujours le dernier mot dans les transformations de notre nature animale (1)? Et, quand vient la maladie, ne faut-il pas que, pour avoir raison de l'invisible ennemi, le médecin ait recours à une fusillade générale (2), au blindage (3), à la famine (4), au feu (5) et au poison.

(1) Il ne faudrait pas croire cependant qu'il n'y a que de méchants microbes. Les bons sont tout aussi nombreux, et, sans leur indispensable concours, non seulement les plantes ne pourraient pas vivre, mais les fonctions digestives des animaux et de l'homme s'effectueraient assurément bien mal.

(2) Lorsque les chirurgiens modernes veulent pratiquer une opération sérieuse, ils ont soin de balayer l'atmosphère qui entoure l'opéré et l'opérateur à l'aide d'une pulvérisation d'eau phéniquée. Comme Spray, M. Terrier se contente d'un jet d'eau stérilisée. Ne peut-on pas dire que c'est là une fusillade ou une mitraille?

(3) Les couches de ouate superposées sur les plaies ne sont-elles pas des blindes?

(4) Nos excréments cutanés, intestinaux, rénaux, pulmonaires, salivaires, stomacaux constituent une nourriture essentiellement propice à la nourriture et à l'évolution microbienne. En nous recommandant la propreté et l'éloignement de tous ces déchets et excréments corporels, l'hygiène et la clinique ont pour but d'affamer réellement les microbes qui nous entourent.

(5) Les étuves à désinfection, l'emploi de l'eau bouillante, le flambage des instruments de chirurgie, sont là pour justifier notre expression.

Les poisons particuliers aux cellules microbiennes ont pris le nom d'antiseptiques⁽¹⁾. Le nombre des antiseptiques s'accroît tous les jours et même démesurément, du moins dans l'ordre organique. Mais la chimie minérale en possède aussi de très puissants. Dans l'ensemble, il en est un pour lequel on a oublié d'avoir de l'engouement⁽²⁾; mais les résultats qu'il fournit ont toujours été et restent encore si constants qu'il gagne sans cesse du terrain⁽³⁾ et qu'on lui a même, dit-on, promis le premier rang dans la thérapeutique antiseptique.

Lorsqu'on cherche à savoir ce que dit de lui la chimie classique, on apprend qu'elle lui attribue un degré d'acidité si léger qu'on le mettrait en compagnie des acides les plus faibles de l'ordre minéral. C'est là, à notre avis, un des facteurs de son succès en clinique. Ailleurs, on lit que cet acide cristallise en lamelles nacrées ou paillettes hexaédriques légères au toucher onctueux. Ces deux propriétés, au dire de tous les auteurs, constituent même ses caractères physiques distinctifs; et cependant, depuis peu d'années, le commerce livre aux pharmaciens un acide cristallisé en prismes, lourd, sans toucher savonneux et dont le succès est tel qu'il est prêt à évincer l'acide en paillettes. Cette faveur serait-elle bien due à ce qu'il est moins cher?

Comme cet acide cristallisé est encore scientifiquement inconnu, il nous a paru bon de l'étudier parallèlement avec l'autre, afin de décider s'il mérite réellement les faveurs de la médecine et de la pharmacie.

Rappelons tout d'abord que l'origine des deux variétés d'acides

(1) En grec *anti*, contre, et *sepsis*, putréfaction.

(2) Cela tient assurément à ce que son nom et ses propriétés générales étaient fort connus. Si un Allemand l'avait proposé sous le nom d'*acide soffionique* ou autre, on lui eût d'emblée attribué des merveilles.

(3) Voici ce que nous communiquons à ce sujet l'Administration des hôpitaux de Bordeaux et de Paris :

BORDEAUX.	1881	Consommation kilogr.	0.00	PARIS.	1876	Consommation kilogr.	10.00
—	1882	—	3.00	—	1877	—	2.00
—	1883	—	12.00	—	1878	—	17.00
—	1884	—	15.00	—	1879	—	43.00
—	1885	—	15.00	—	1880	—	101.00
—	1886	—	20.00	—	1881	—	192.00
—	1887	—	40.00	—	1882	—	237.00
—	1888	—	55.00	—	1883	—	502.00
—	1889	—	105.00	—	1884	—	1057.00
—	1890	—	260.00	—	1885	—	1909.00
—	1891 jusqu'à fin mai seulement.	150.00		—	1886	—	2131.00
				—	1887	—	3320.00
				—	1888	—	4646.00
				—	1889	—	6738.00
				—	1890	—	8085.00

est commune et réside dans le borate de chaux du Pérou ou dans l'acide borique brut, dit grège, de Toscane; mais que, dans les deux cas, on les fait passer par la forme intermédiaire de borate de soude ou borax; lequel, à son tour, est décomposé par les acides forts.

Le Codex de 1860 ⁽¹⁾ recommandait l'emploi de l'acide sulfurique et faisait intervenir le blanc d'œuf pour purifier la liqueur. Mais nous croyons savoir que l'industrie a depuis longtemps renoncé à l'albumine et qu'elle trouve plus commode d'employer l'acide chlorhydrique. Nous en aurons bientôt la preuve.

Lorsqu'on analyse parallèlement les échantillons d'acides commerciaux de bonne qualité, on trouve pour les deux formes cristallines :

	Acide nacré en paillettes.	Acide prismatique cristallisé.
Eau d'interposition à 50°	0.200	1.000
Matière organique réduisant le permanganate.	0.001	0.005
Résidu insoluble dans l'alcool	1.100	0.900
Eau et perte au rouge sombre.....	45.200	45.250
Acide pur anhydre.....	53.460	52.845
TOTAL	100.000	100.000

De l'examen des résidus insolubles dans l'alcool, il résulte :

1° Pour l'acide en paillettes, qu'ils sont formés spécialement de sulfates terreux cristallisés, parmi lesquels domine le sulfate de chaux;

2° Pour l'acide prismatique, qu'ils renferment des borates et silicates terreux, des chlorures et des traces impondérables de sulfates;

3° Que, dans les deux cas, la matière organique manque.

Si, maintenant, nous faisons évaporer les solutés alcooliques, nous verrons que les cristaux qui restent sont gris sale et que, par la calcination, la matière noircit en dégageant des vapeurs empyreumatiques de nature mixte, mais non ammoniacales. L'eau bouillante dissout le résidu et le filtre divise enfin le tout en une liqueur inodore, incolore et limpide qui passe, tandis que le papier retient une poudre charbonneuse douée d'une odeur empyreumatique franche et des plus tenaces.

Cette matière organique se manifeste toujours de la même façon, mais avec plus d'abondance cependant dans l'acide prismatique.

(1) L'usage de l'acide borique comme antiseptique est postérieur à 1872, époque à laquelle M. Dumas a fait connaître ses nouvelles propriétés.

Elle ne peut être attribuée à l'alcool, car on la retrouve directement dans l'acide de premier jet et aussi dans celui que l'on extrait soi-même du borax cristallisé du commerce, même après plusieurs cristallisations successives. Si nous insistons sur sa présence, c'est qu'il nous a paru qu'à cause de son caractère spécial cette substance était, comme l'acide borique, d'origine volcanique, et que, par sa nature ⁽¹⁾, elle pouvait exalter l'action antiseptique des produits boriqués.

Dans sa *Chimie biologique* (p. 832 et 835), M. Duclaux indique plusieurs fois, à propos de ses vertus antiseptiques, que l'acide borique « présente des différences dans les doses actives qu'il serait curieux de relever ». Est-ce que les doses variables de cette matière empyreumatique, que la chaleur seule parvient à éliminer, ne suffiraient pas à expliquer ces différences-là? Nous avons quelques raisons de le penser.

Quoi qu'il en soit, il y a lieu de noter que lorsque les deux variétés cristallines d'acide borique ont été purifiées par dissolution alcoolique et calcination, elles n'affectent plus au sein de l'eau que la même forme cristalline classique, c'est-à-dire l'aspect de paillettes hexagonales superposées et formant des croûtes d'autant plus larges et plus épaisses que l'on opère sur de plus grandes masses et que le refroidissement est plus lent.

Mais pourquoi l'industrie favorise-t-elle l'emploi de la nouvelle forme prismatique? L'expérience suivante va nous le dire :

Sur un lot de borax cristallisé du commerce, prélevons deux fois 600 grammes de matière; faisons-les dissoudre séparément dans deux litres d'eau bouillante ordinaire et ajoutons dans l'un 200 grammes d'acide sulfurique commercial, qui est la quantité fixée par le Codex de 1866, et dans l'autre assez d'acide chlorhydrique pour arriver à la teinture pelure d'oignon du tournesol, soit 350 grammes. Par le refroidissement, les cristallisations se font parallèlement, mais avec cette différence déjà, c'est que, dans la capsule à acide sulfurique, n'apparaissent que des paillettes en surface, tandis que, dans l'autre, ne se montrent que des cristaux grenus rangés dans le fond. Au bout de vingt-quatre heures, séparons les cristaux, essorons-les et, de part et d'autre, faisons recristalliser dans deux nouveaux litres d'eau pure. A partir de ce moment, la cristallisation prend sensiblement la même allure dans

(1) Malgré leur nature chimique complexe, les produits pyrogénés solides et liquides sont des antiseptiques puissants dont les propriétés ont été utilisées de temps immémorial.

les deux capsules; il ne se produit plus que des cristaux nacrés ⁽¹⁾. Le rendement est même sensiblement égal dans les deux cas : 228 grammes ici, 230 là, soit 38,30 p. 100 d'acides convenablement purs, puisqu'ils ne renferment que des traces de chlorures et de sulfates.

Mais, pour arriver à ce résultat, il a fallu : 1^o faire deux cristallisations; 2^o perdre de 35 à 40 grammes d'acide borique par litre de dissolvant. Eh bien ! cette perte, l'industrie l'évite en ne faisant qu'une seule opération et en brassant le liquide pendant le refroidissement. De cette façon, elle obtient des cristaux petits, qu'il est facile de purger de tout chlorure par simple essorage et léger lavage. Avec les cristaux en paillettes accolés l'un à l'autre, cette séparation est, au contraire, beaucoup plus difficile et une recristallisation devient indispensable.

Enfin, lorsqu'il s'agit de verser un acide dans une liqueur bouillante, la manipulation de l'acide sulfurique est autrement gênante que celle de l'acide chlorhydrique.

Dans tous les cas, l'analyse démontre que, à quelques traces près de matière empyreumatique, les deux formes cristallines de l'acide borique commercial sont également pures ⁽²⁾ et que la prime que l'on accorde à l'acide en paillettes n'est pas justifiée ⁽³⁾.

— M. AIGNAN communique à la Société un travail sur l'invariabilité du pouvoir rotatoire moléculaire des corps actifs dissous.

Biot appelle pouvoir rotatoire moléculaire d'un corps actif sur la lumière polarisée l'expression

$$[\omega] = \frac{\omega}{l \varepsilon \delta},$$

dans laquelle ω représente la rotation imprimée au plan de polarisation de la lumière par une colonne de longueur l de dissolution du corps, δ étant la densité, ε la concentration de la dissolution.

« Un caractère spécial de ce pouvoir, dit Biot ⁽⁴⁾, caractère que sa définition exige et que l'expérience confirme, c'est de rester invariable sous toutes les influences qui modifient seulement les distances mutuelles des groupes moléculaires sans altérer intimement leur constitution. »

(1) Si dans le bain de recristallisation on ajoute de l'acide chlorhydrique et du sel marin, il se forme un mélange des deux formes cristallines.

(2) 0,20 p. 100 de chlorures dans un cas et 0,60 p. 100 de sulfates dans l'autre.

(3) N'oublions pas que la pulvérisation de l'acide nacré est des plus pénibles, voire presque impossible, tandis que celle de l'acide prismatique est facile.

(4) *Mémoires de l'Institut de France*, t. XV.

Toute variation de $[\omega]$, d'après Biot, décèle une modification de la molécule et la formation d'un composé chimique nouveau dans la dissolution.

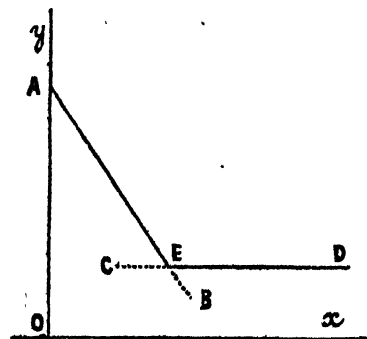
A la suite de nombreuses recherches expérimentales, dues en partie à Landolt et à Oudemans, les physiciens ont été conduits à dire que le pouvoir rotatoire moléculaire d'un corps dissous variait toujours avec la dilution; exceptionnellement, pour un ou deux corps, on pouvait obtenir $[\omega] = \text{const.}$ Tel serait le cas du sucre dissous dans l'eau, pourvu qu'on n'atteigne pas des dilutions trop grandes. Ainsi, la loi de Biot, présentée par cet illustre physicien d'une manière si affirmative, est fortement contestée aujourd'hui. Cela tient, sans aucun doute, à ce que les conséquences fondamentales déduites par Biot lui-même de cette loi n'ont pas été vérifiées; elle a conduit, de plus, son auteur à l'hypothèse peu séduisante des *combinaisons en proportions continuellement variables*.

Si l'on désigne par P le poids d'une substance active mise dans un dissolvant en présence d'un poids Q de substance inactive, susceptible de se combiner dans un rapport fixe avec la substance active, et si l'on appelle M la masse de la dissolution, Biot démontre que les valeurs du terme $[\omega] = \frac{M\omega}{P\beta}$, à mesure que le

rapport $\frac{Q}{P}$ pris comme abscisse varie, sont représentées par les

ordonnées de deux droites AB, CD. L'une des droites est inclinée sur les axes des coordonnées, l'autre est parallèle à l'axe des abscisses. On pourra construire par points les deux droites ou calculer les coefficients de leurs équations à l'aide des résultats fournis par l'expérience. L'ordonnée à l'origine OA représente le pouvoir rotatoire moléculaire du corps actif; l'ordonnée constante de la droite CD parallèle à O*x* permet de calculer le pouvoir rotatoire moléculaire de la combinaison formée; l'abscisse du point d'intersection E fait connaître le rapport invariable suivant lequel les deux corps se combinent.

Biot n'a jamais pu vérifier ces déductions de la théorie. C'est évidemment pour cela que la loi $[\omega] = \text{const.}$ a été mise en doute et que l'étude des deux droites remarquables dont nous venons de parler est tombée dans l'oubli.



Je me suis proposé d'examiner ce que deviennent les calculs de Biot, si l'on admet que le composé formé dans la dissolution est partiellement dissocié.

On trouve alors :

1^o Que les deux droites de Biot sont remplacées par deux arcs de courbe, tels que la différence entre les ordonnées de la courbe et de la droite correspondante est proportionnelle à la quantité de composé dissocié par dissolution ;

2^o D'après la manière dont ces courbes dérivent des droites de Biot, elles doivent se couper en un point B_1 ayant même abscisse que B ;

3^o L'arc AB_1 est tangent au point A à la droite AB ;

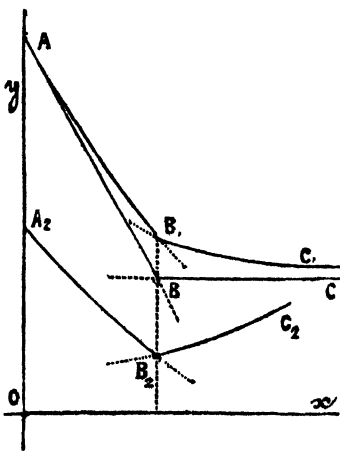
4^o S'il ne se forme pas de nouveaux composés, l'arc B_1C' est tangent à l'infini à la droite BC ;

5^o Si pour les mêmes liqueurs on porte en ordonnée non plus $[\omega] = \frac{M\omega}{P\beta}$, mais simplement la rotation ω , on obtient deux arcs de courbe se coupant comme les précédents en un point B_2 ayant même abscisse que B et B_1 . Ces points anguleux B_1 et B_2 n'ont pas été étudiés ; je les ai examinés tout d'abord.

J'ai choisi des dissolutions contenant sous une masse M, invariable dans une même série, un poids constant de sucre, $P = 342 \text{ gr.} = 1$ équivalent, et des poids variables Q de potasse. Les différentes séries, caractérisées par la valeur de M qui a varié de 1,000 gr. à 8,000 gr., ont donné à partir de $M = 2,000 \text{ gr.}$ un point anguleux correspondant aux liqueurs renfermant exactement deux équivalents de potasse pour un équivalent de sucre. Ce composé est connu depuis longtemps. Pour $M = 1,000 \text{ gr.}$, le point anguleux se produit quand la liqueur renferme un équivalent et demi de potasse, soit deux équivalents de sucre pour trois de potasse. C'est un composé différent qui se forme à ce degré de dilution.

On voit que les faits ainsi observés ne sont pas contraires à la loi $[\omega] = \text{const.}$

Examinons maintenant comment il sera possible de déterminer le pouvoir rotatoire moléculaire de la combinaison ainsi formée



dans une liqueur où elle est partiellement dissociée. Il est indispensable de connaître l'ordonnée du point B des droites de Biot. Le problème peut être résolu de deux manières différentes :

1^o Déterminons expérimentalement l'arc de courbe AB_1 . L'intersection de l'ordonnée du point anguleux B_1 avec la tangente en A donne le point B intersection des deux droites de Biot;

2^o Prenons une liqueur renfermant les deux corps actif et inactif dans la proportion où ils peuvent se saturer exactement; faisons varier progressivement la masse M de la dissolution, et déterminons chaque fois la valeur de $[\omega] = \frac{M\omega}{P\ell}$; les expériences pourront être représentées par une fonction

$$f([\omega], \epsilon) = 0.$$

La valeur minimum ⁽¹⁾ de $[\omega]$, correspondant à une dissociation nulle, sera l'ordonnée du point B des droites de Biot. Cette deuxième méthode permet de déterminer la loi suivant laquelle le composé est dissocié à mesure que varie la proportion du dissolvant.

L'expérience ainsi appliquée à l'examen de nos dissolutions de sucre et de potasse a donné pour la détermination d'un point F de la droite de Biot assez voisin du point d'intersection B, :

par la première méthode, $[\omega] = 54$;

par la deuxième méthode, $[\omega] = 54,4$.

L'accord est très satisfaisant.

Sur le sujet qui nous occupe il existe des expériences déjà faites.

1^o Biot a publié dans le mémoire précité de longues séries de mesures sur les dissolutions d'acide tartrique dans l'eau, et des mesures beaucoup moins nombreuses sur la dissolution dans l'eau du même acide tartrique en présence de la potasse ou de la soude. J'ai montré que ces expériences complétées et interprétées par la méthode ci-dessus donnaient une vérification précieuse de la théorie.

2^o M. Gernez a exécuté dans ces dernières années des mesures très soignées relatives aux dissolutions de l'acide tartrique et de l'acide malique en présence des phosphomolybdates, des tungstates et des molybdates. Ma théorie permet d'interpréter ces mesures, qui fournissent des résultats obscurs ou contradictoires dans une autre hypothèse.

(1) On prend la valeur minimum de $[\omega]$, si $[\omega]$ décroît quand $\frac{Q}{P}$ croît.

Ce point mérite d'être développé longuement, car la théorie qui précède permet de déterminer la formule de composés qui, prenant naissance dans des dissolutions, ne pourraient peut-être s'isoler sans décomposition. La connaissance de ces composés sera parfois des plus utiles pour établir la fonction chimique et la constitution des corps soumis à un semblable examen.

Enfin, si les variations de $[\omega]$ doivent toujours être attribuées à la formation de composés nouveaux, il n'y a pas *a priori* de raison pour qu'un corps actif dissous présente toujours $[\omega]$ croissant à mesure que la dilution augmente, comme on l'affirme aujourd'hui pour tous les composés actifs, sauf pour le camphre qui se comporte d'une manière inverse.

J'ai montré que contrairement aux résultats actuellement connus :

1° Le camphre dissous dans le pétrole présente $[\omega]$ croissant avec la dilution ;

2° L'essence de térébenthine et le térébenthène dissous dans le sulfure de carbone pur présentent $[\omega]$ fortement décroissant avec la dilution ;

3° L'huile de résine, l'essence de térébenthine et le térébenthène dissous dans le pétrole raffiné présentent $[\omega]$ très sensiblement constant quelle que soit la dilution.

Remarque. — En étudiant ainsi l'huile de résine et l'essence de térébenthine, j'ai trouvé une méthode rapide et sûre, fondée sur l'examen polarimétrique, permettant de déceler la présence et de doser la proportion d'huile de résine ajoutée frauduleusement à l'essence de térébenthine du commerce, à l'huile de lin ou aux peintures commerciales broyées à l'huile.

En résumé, nous tiendrons pour exacte la loi de Biot $[\omega] = \frac{\omega}{l \varepsilon c}$ = const. Quant à cette hypothèse des combinaisons en proportions continuellement variables, au fond elle n'est pas inexacte : c'est l'énoncé peu explicite d'un phénomène de dissociation, le premier peut-être qui ait été étudié en détails sans être d'ailleurs bien compris.

Séance du 21 janvier 1892. — M. SOULÉ termine sa communication sur les quotités des combinaisons. Il rappelle les propriétés remarquables du tableau Δ trapèze des quotités. Tous les termes de ce tableau se forment au moyen des termes de la ligne des points de Q_n et de quotités inférieures.

Les termes de la ligne des points se forment de ceux de la ligne des points précédents, par addition, l'indice n prenant toutes les valeurs à partir de 5 et p variant de 1 à tel nombre que l'on voudra. Le point de départ est donné par les Δ de Q_5 qui sont :

Pour Δ_p — 00000

Pour Δ_1 — 1010101

Q_5 , Q_4 et Q_3 n'ont pas de tableau Δ et leurs quotités sont données par des formules assez simples.

La formation du trapèze des quotités sera donc facile et relativement courte.

Il reste à constituer les termes des quotités, objet du problème, au moyen de ce trapèze.

D'après le mode d'opération par différences, pour obtenir le tableau D_5 , il suffira de connaître les termes têtes de ligne verticale et d'agir par soustraction sur le tableau Δ . On passera de même du tableau D_5 au tableau D_4 et de ce dernier au tableau des quotités.

Les termes têtes de ligne de D_5 pour Q_n se forment des termes correspondants dans la quotité inférieure et de ceux des D_5 déjà calculés.

Ainsi les quantités numériques nécessaires pour former les quotités, savoir : Les Δ des lignes des points, les nombres λ , μ , ν , etc., et les têtes de ligne des D_5 se déduisent successivement les uns des autres par les plus simples opérations de l'arithmétique. Les seules données nécessaires à connaître sont les nombres 1, 1, 2, 3, 5, figurant les 5 premiers termes des quotités pour toutes les valeurs de n à partir de 5. Un exemple a été donné par la formation des quotités Q_5 .

M. Soulé se propose de faire des recherches de même genre pour les quotités des valeurs des combinaisons sans répétition.

— M. BARTHE présente un travail fait en commun avec M. FALIÈRES sur la préparation des sels de strontium purs.

Dans une communication antérieure ⁽¹⁾, l'un de nous a donné les résultats obtenus par l'examen chimique et spectroscopique de nombreux sels de strontium du commerce. De diverses expériences il a pu conclure :

1^o Qu'il n'y a pas lieu d'incriminer outre mesure la présence du baryum dans les sels de strontium du commerce, et dans le bro-

(1) L. Barthe, Soc. de Pharmacie de Bordeaux (séance du 14 janvier 1892).

mure en particulier. Le calcium s'y rencontre beaucoup plus fréquemment;

2^o Qu'on pouvait purifier le bromure de strontium commercial par deux méthodes pratiques;

3^o Que le spectroscope pouvait démontrer la présence de 1 p. de chlorure de baryum dans 1000 p. au maximum de chlorure de strontium;

4^o Qu'on devait proscrire de la thérapeutique les sels de strontium (bromure, lactate, salicylate) chez lesquels les réactifs chimiques démontrent la présence du baryum.

Au lieu de chercher à purifier les sels de strontium, en particulier, ce qui conduirait à de nombreuses méthodes probablement peu exactes, il nous a paru plus simple de chercher un procédé général de préparation de sels de strontium purs.

Nous avons commencé par étudier comparativement tous les procédés employés jusqu'ici pour la séparation du baryum et du strontium, le calcium n'étant visé par aucun d'eux. Ce sont les procédés par :

1^o L'acide hydrofluosilicique;

2^o Le chromate de potasse;

3^o Le carbonate d'ammoniaque;

4^o Les carbonates alcalins et le sulfate de potasse;

5^o Les sulfates alcalins;

6^o L'acide sulfurique;

7^o Le sulfate de strontiane.

Tous se sont montrés infidèles à des degrés divers. Les procédés au carbonate d'ammoniaque et à l'acide sulfurique dilué au 1/500 nous ont donné les meilleurs résultats sans nous permettre d'obtenir des sels purs.

Voici comment nous proposons d'opérer pour obtenir un sel de strontium (le chlorure) absolument privé de baryum et de calcium :

On dissout du carbonate de strontium naturel, ou du sulfure provenant de la réduction du sulfate, dans la quantité strictement nécessaire d'acide chlorhydrique au cinquième. (La barystrontianite employée contenait 2 centièmes environ de baryte et près de 4 centièmes de chaux immédiatement solubles dans les acides chlorhydrique et acétique étendus.) Nous laissons même un peu de carbonate ou de sulfure indissous. Après repos, on décante la liqueur claire, qui contient un peu de fer, de l'alumine et de la magnésie, en même temps que de la chaux, de la baryte et de la strontiane.

On ajoute un léger excès d'ammoniaque pour précipiter l'alumine et le fer.

La liqueur filtrée reçoit un excès d'acide sulfurique. Le précipité mixte de sulfate de calcium, de baryum et de strontium est lavé à plusieurs reprises et par décantation avec de l'eau ordinaire contenant 1 à 2 p. 100 d'acide sulfurique. On opère un dernier lavage avec de l'eau distillée. Les traces de magnésie et tout le sulfate de chaux partent avec les eaux de lavage.

Le précipité ne contient plus que du sulfate de baryte ou du sulfate de strontiane.

Il est mis à digérer à froid avec un excès de carbonate d'ammoniaque ou de potasse indifféremment, en solution au 1/10. On agite fréquemment le mélange pendant deux jours. On lave le précipité à plusieurs reprises et par décantation avec de l'eau distillée ou avec de l'eau ordinaire débarrassée de chaux par du carbonate de soude. On fait un dernier lavage avec de l'eau distillée.

Le mélange de sulfate et de carbonate est traité par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout le carbonate de strontium avec des traces de baryum. On décante la liqueur claire et on l'abandonne au repos pendant au moins vingt-quatre heures. On filtre à travers du papier lavé à l'acide chlorhydrique.

La solution bien limpide est additionnée de 200 grammes par litre d'acide chlorhydrique ($D=1,17$). On ajoute 2 à 3 grammes de sulfate de strontium précipité, qui peut même sans inconvénient contenir du baryum. On agite à plusieurs reprises pendant quelques heures. Cette liqueur, fortement chlorhydrique, dissout de notables proportions de sulfate de strontium (2,5 p. 1000 environ). Mais au fur et à mesure que le sulfate de strontium entre en dissolution, la baryte s'empare de son acide sulfurique, et il se fait une quantité équivalente de chlorure de strontium. Or, le sulfate de strontium dissous est toujours en excès par rapport à la quantité de baryum à précipiter, ce qui amène la complète disparition de celui-ci de la solution.

On filtre, on évapore jusqu'à siccité.

On reprend le résidu salin par trois fois son poids d'eau distillée et on abandonne la solution au repos pendant vingt-quatre heures. On filtre alors pour séparer le sulfate de strontium indissous et on fait cristalliser par évaporation et refroidissement de la liqueur.

Ces cristaux de chlorure de strontium ne donnent au spectroscope que les raies caractéristiques du strontium : les réactifs

chimiques, à plus forte raison, n'accusent pas la présence du baryum.

Le chlorure de strontium ainsi obtenu permettra de préparer à l'état de pureté parfaite tous les autres sels de strontium.

Le procédé que nous indiquons peut être employé avec avantage dans l'industrie. En effet, les opérations se font à froid, les dissolvants et autres réactifs (acides chlorhydrique et sulfurique, ammoniacque, carbonates alcalins) n'ont pas besoin d'être absolument purs; enfin, il n'est pas besoin d'une surveillance rigoureuse et intelligente. Il sera seulement nécessaire de ne pas aller trop vite, de laisser aux précipités barytiques, qui traversent si facilement les filtres, le temps de se déposer, avant de procéder à la filtration des liqueurs.

— A l'occasion de la communication faite par M. Aignan dans la dernière séance, M. GAYON expose qu'en 1879, il a fait quelques recherches, reprises depuis lors, en commun avec M. DUBOURG, touchant l'influence de diverses substances inactives sur le pouvoir rotatoire du sucre et de quelques autres principes actifs.

Il cite quelques-uns des résultats obtenus :

1^o Action de l'acide borique et du borax sur le sucre.

	Relation en degrés saccharimétriques.	DIFFÉRENCES.
Sucre seul.....	60,20	» »
Avec 8 p. 100 acide borique....	61,25	+ 1,05
Avec 10 p. 100 borax	55,25	— 4,95

2^o Action du borax sur diverses substances actives.

Solutions observées.	Relation observée en degrés saccharimétriques		DIFFÉRENCES.
	sans borax.	avec borax.	
Sucre	+ 60,20	+ 55,25	— 4,95
Glucose	+ 20,20	+ 18,75	— 1,45
Lévulose	— 9,50	— 4,00	+ 5,50
Sucre de lait.....	+ 50,00	+ 55,20	+ 5,20
Mannite.....	?	+ 18,50	+ 18,50

Le borax agit donc soit pour diminuer, soit pour augmenter le pouvoir rotatoire moléculaire.

3^o *Action de doses croissantes de borax sur le sucre.*

Doses croissantes de borax.		Relations observées en degrés saccharimétriques. DIFFÉRENCES.	
Sucre seul.....	—	61	»,»
— avec 0,2 p. 100 de borax.....	—	60,5	0,5
— — 0,5 —	—	59,8	1,2
— — 1 —	—	59,7	1,0
— — 2 —	—	58,5	2,5
— — 4 —	—	57,6	3,4
— — 6 —	—	56,9	4,1
— — 8 —	—	56,4	4,6
— — 10 —	—	56,0	5,0

L'action du borax augmente donc avec sa dose. Il est probable qu'il se fait une combinaison définie entre le sucre et le borax, car les propriétés de celui-ci sont masquées; ainsi il ne précipite plus par le sous-acétate de plomb comme dans le cas où il est seul en solution aqueuse.

Séance du 4 février 1892. — Il est procédé à la nomination de deux Commissions chargées, conformément aux statuts, l'une de vérifier l'état des finances, l'autre de vérifier l'état des archives.

MM. Soulé, Blarez et de Lagrandval sont désignés pour faire partie de la première; MM. Morisot, Fougeroux et Rayet pour faire partie de la seconde.

— M. RAYET présente un travail sur la répartition moyenne des pluies dans le département de la Gironde, qui sera inséré dans le tome III des *Mémoires* de la Société.

— M. BRUNEL fait une communication sur la *Définition de la ligne droite en topologie*.

Dans la géométrie ordinaire, la notion de distance est une des notions fondamentales; dans la topologie, ou *analysis situs*, cette notion est absolument laissée de côté, et dans un ensemble de points, de lignes, de surfaces que l'on a à examiner, ce qui importe alors, c'est la position relative de ces points, de ces lignes et de ces surfaces, leur nombre et leur arrangement réciproque.

Comme en géométrie nous définissons un volume une portion limitée de l'espace, une surface est considérée tout d'abord comme la limite d'un volume, comme le lieu qui sépare la portion d'espace occupée par un volume déterminé de l'espace non occupé par ce volume. On aura, par la suite, à considérer des surfaces indépendamment des volumes qu'elles limitent. Une courbe est définie tout d'abord comme la portion de surface commune à deux sur-

faces. On arrive ici également à considérer les courbes indépendamment des surfaces sur lesquelles elles se trouvent. De même que l'on peut alors parler de portions de surfaces, on peut examiner des portions de courbes. Si l'on considère plusieurs courbes tracées sur une même surface, ces courbes peuvent avoir des portions communes qui ne sont pas en général des portions de courbes : ce sont *des points*. Inversement, on peut, en partant de la notion de points, s'élever à l'idée de courbes, de surfaces et de volume.

Soient deux points donnés dans l'espace : nous appellerons droite une courbe qui sera définie d'une façon univoque par ces deux points. De cette définition résultent immédiatement des propositions des plus importantes. Par exemple, dans une portion déterminée et quelconque, d'ailleurs, d'espace, deux droites se rencontrent au plus en un point. Considérons dans l'espace trois systèmes de droites, les droites de chaque système étant assujetties à ne pas se rencontrer entre elles. On peut assigner aux droites des noms différents $a, a', a'' \dots b, b', b'' \dots c, c', c'' \dots$; un point par lequel passent les droites $a^{(n)}, b^{(p)}, c^{(q)}$ pourra être appelé le point $a^{(n)} b^{(p)} c^{(q)}$. De là l'introduction naturelle en topologie de la notion de coordonnées. Les trois systèmes de droites dont il vient d'être question ayant été une fois choisis, les autres systèmes de droites se trouvent déterminés.

M. Brunel termine en montrant que certaines propositions de géométrie élémentaire sont vraies en topologie. C'est que, en fait alors, la notion de distance n'apparaît réellement pas dans ces propositions, qui sont du domaine de la topologie pure.

Séance du 18 février 1892. — MM. BLAREZ et RAYET annoncent à la Société que la Commission chargée de la vérification des archives a trouvé qu'elles étaient en bon ordre et que la Commission des finances a constaté la parfaite régularité des comptes du Trésorier.

La Société vote l'approbation de ces comptes et des remerciements à l'Archiviste et au Trésorier.

Le projet de budget suivant est voté par la Société :

Frais de recouvrement des cotisations.....F.	70
Frais de convocation.....	100
Frais de correspondance	150
Entretien.....	300
Frais de catalogue.....	300
Achats de livres pour compléter les collections.....	200
Impression des <i>Mémoires</i>	3,900
TOTAL.....F.	5,020

Sont élus membres titulaires de la Société :

M. HUGOT, préparateur de chimie à la Faculté des sciences;

M. CARI-MANTRAND, chimiste en chef des Contributions indirectes,

Et M. DUCHEMIN, chimiste adjoint à la même administration.

— M. DENIGÈS fait une communication sur la séparation des albuminoïdes du lait par l'acide métaphosphorique.

Le dosage de la lactose, soit par la liqueur de Fehling, soit surtout par le saccharimètre, nécessite la séparation dans le lait des matières opacifiantes ou actives sur la lumière polarisée de façon à obtenir, après filtration, un liquide absolument limpide sans traces de principes albuminoïdes.

Depuis longtemps, on a essayé d'arriver à ce résultat par les sels de plomb dont l'emploi pour la défécation ou clarification des liquides sucrés est si généralisé; on a essayé aussi les sels de mercure, notamment l'acétate ou, ce qui revient au même, l'oxyde de mercure en présence d'acide acétique.

En ce qui concerne les sels de plomb, parmi lesquels on utilise surtout l'acétate basique, il est aisé de constater qu'en faisant le dosage comparatif dans le même liquide, après coagulation et filtration, soit par le polarimètre, soit par la liqueur de Fehling, on obtient des chiffres toujours moindres dans le premier cas que dans le second, sans d'ailleurs que la différence entre les deux dosages soit constante, car elle peut varier de 1 à 4 grammes de lactose par litre.

Cette différence tient à ce que le sérum plombique retient des albuminoïdes. Ce qui le démontre, c'est qu'en ajoutant de l'acétate mercurique à ce sérum on obtient un précipité et on trouve que le liquide filtré, en tenant compte de la dilution apportée par le réactif, dévie plus fortement à droite la lumière polarisée que le sérum primitif.

Il résulte de là que l'emploi des sels de plomb est à rejeter.

Quant à l'acétate mercurique, s'il a, lui, l'avantage de précipiter entièrement les albuminoïdes du lait, il a l'inconvénient de fournir un sérum qui, d'une part, attaque les garnitures de cuivre et, par conséquent, ne peut être examiné que dans un tube garni de verre, et qui, d'autre part, ne se prête à l'examen au Fehling qu'après élimination du mercure par l'hydrogène sulfuré, ce qui est une grosse complication.

J'ai pensé qu'on éviterait les inconvénients résultant de l'emploi des réactifs signalés en ayant recours à l'acide métaphosphorique ou, plutôt, à cause de la plus facile conservation des solutions, au

métaphosphate de soude en présence des acides acétique ou chlorhydrique.

Pour cela, on met dans un ballon de 100 centimètres cubes :

10 centimètres cubes de lait	
80 — d'eau environ	
0 ^{cc} 5 d'acide acétique ou chlorhydrique	
2 ^{cc} 5 d'une solution faite avec :	
Métaphosphate de soude vitreux (obtenu par fusion ignée du phosphate sodico-ammoniaque).	5 grammes.
Eau distillée	100 cent. cubes.

Puis, on complète la volume à 100 centimètres cubes, on agite et on filtre. Le filtratum est presque immédiatement limpide avec les laits de vache, de brebis, de chèvre; avec ceux de femme et d'ânesse, il est, au début, un peu louche par une petite quantité de beurre en suspension, mais les gouttes qui filtrent se clarifient bien vite, et, quand elles sont absolument claires, on recueille le liquide filtré : il ne renferme plus de traces de principes albuminoïdes décelables au réactif de Tanret.

Je me suis assuré qu'à la dose employée l'acide chlorhydrique n'avait aucune action, même par un temps prolongé, sur la lactose. Cette méthode est surtout utile pour les laits de femme et d'ânesse si difficilement coagulables par les autres procédés. On peut ainsi avec une quantité fort petite de ces laits (5 centimètres cubes, par exemple, qu'on étend à 50 centimètres cubes) étudier avec rigueur les pouvoirs rotatoires et réducteurs des sucres qu'ils renferment. On trouve ainsi que pour les laits de vache, de brebis et de chèvre ces pouvoirs sont les mêmes que pour la lactose pure, isolée, et que le coefficient saccharimétrique, c'est-à-dire le chiffre par lequel il faut multiplier la rotation obtenue avec un tube de 20 centimètres pour avoir la proportion de lactose anhydre par litre est 1,95 pour tous ces laits, comme pour la lactose.

Pour le lait de femme, le coefficient saccharimétrique est voisin de 2,35, et pour le lait d'ânesse, 1,87 environ.

— M. CARLES fait observer que le procédé de M. Denigès donne pour la caséine une teneur trop forte de 1 p. 100, parce que ce corps retient du sel de phosphore.

— M. DENIGÈS dit qu'il a fait la même constatation, mais qu'elle est sans importance, puisqu'il ne se propose que de doser la lactose.

— M. PÉREZ annonce à la Société qu'il a reçu en novembre dernier un nid de mélipones du Paraguay, qu'il a maintenu en bon état jusqu'à ce jour en leur donnant des fragments de rayons de l'abeille domestique.

Il a pu suivre l'édification des rayons. Un rayon débute toujours par une cellule unique, porté sur un court pédicelle. Cette première cellule achevée, et approvisionnée, reçoit un œuf de la reine, puis est operculée. Autour de cette cellule, 1, 2 ou 3 autres sont construites, puis operculées à leur tour. Une troisième opération produit 4, 5 ou 6 cellules nouvelles; et ainsi de suite des lots successifs, pouvant contenir jusqu'à une douzaine de cellules, agrandissent horizontalement le rayon, qui, terminé, présente 150, 200 cellules ou plus.

La première cellule, base du rayon, est cylindrique. Quand de nouvelles cellules s'élèvent sur ses flancs, la portion de paroi commune à cette cellule et à celles qui lui sont adossées est modifiée et rendue plane, en sorte que, lorsque la première cellule est complètement entourée, elle est devenue hexagonale. Chez l'abeille domestique, un grand nombre de cellules étant construites à la fois dès le début du rayon, les parois ne sont courbes à aucun moment, les cellules sont d'emblée prismatiques.

Le fait le plus remarquable, c'est que toutes les cellules d'un même lot arrivent en même temps au terme de leur préparation, toutes sont prêtes au même instant à recevoir l'œuf que la reine y dépose, si bien que, aussitôt qu'une ou deux cellules ont reçu leur œuf, on ne voit plus les ouvrières s'introduire dans les autres, mais un certain nombre d'entre elles les couvrent et les gardent, pressées les unes contre les autres, immobiles, se dispersant seulement dès que la reine se présente pour pondre.

Séance du 3 mars 1892. — M. LABORDE fait une communication sur un procédé de dosage volumétrique du mercure.

Ce procédé consiste à faire agir une liqueur de protochlorure d'étain sur un sel mercurique quelconque en dissolution; il se produit d'abord un précipité de protochlorure de mercure tant qu'il y a du sel mercurique non transformé, mais dès que tout le mercure est passé à l'état de calomel, l'excès de protochlorure d'étain agit sur le précipité et le réduit en partie à l'état de mercure, de sorte que la liqueur, primitivement blanche, prend une teinte brune très caractéristique. Le virage est excessivement sensible et il n'est besoin d'aucun corps indicateur pour accuser la fin de la réaction.

On obtient une liqueur d'étain de concentration convenable en dissolvant à chaud 8 grammes d'étain en feuilles dans 100 centimètres cubes d'HCl pur et étendant à 2 litres. Pour la conserver

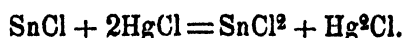
autant que possible au même titre, on prend les précautions d'usage pour éviter l'action de l'oxygène de l'air.

Cette liqueur est titrée avec une solution de bichlorure de mercure pur à 10 grammes par litre; et pour éviter l'action retardatrice de l'HCl de la solution d'étain, on ajoute toujours à l'essai contenant le sel mercurique 5 centimètres cubes d'une liqueur contenant par litre :

Acétate d'ammoniaque.	100 grammes.
Acide acétique	100 cent. cubes.

L'acide acétique favorise la disparition de la couleur brune qui se produit au contact des deux liqueurs, là où le protochlorure d'étain est en excès. Cette disparition devient plus lente vers la fin de la réaction, qui est alors accusée d'une manière très nette par la couleur brune que prend tout le liquide lorsqu'on ajoute en plus III à IV gouttes de liqueur d'étain.

En déterminant par les procédés connus la quantité de protochlorure d'étain qui correspond à un poids donné de bichlorure de mercure, on établit facilement que la réaction se passe suivant la formule théorique :



Inversement, on peut doser le protochlorure d'étain dans une solution quelconque.

M. Laborde montre que ce procédé peut s'employer dans un grand nombre de cas, en évitant d'avoir des acides minéraux libres dans l'essai contenant le mercure; s'il y en a, on les sature par l'ammoniaque, leurs sels alcalins n'ayant aucune action sensible sur les résultats du dosage. L'acide acétique ajouté suffit d'ailleurs pour maintenir la réaction acide du milieu.

Les sels alcalino-terreux et la plupart des sels des autres métaux (sauf ceux de fer en proportion un peu forte et ceux d'or et de platine), les acides organiques libres ou sous forme de sels alcalins n'ont aucune action nuisible sur la réaction, et la méthode peut être appliquée sans qu'il y ait lieu de s'en préoccuper. Les résultats sont également très satisfaisants même avec des liquides très complexes, comme le vin privé de sa matière colorante.

Cette méthode est encore applicable en particulier, avec beaucoup d'exactitude, au dosage du mercure dans les essais des alliages d'argent où l'on empêche une précipitation partielle du chlorure de mercure par l'addition d'une grande quantité d'acétate

d'ammoniaque. On dilue suffisamment la liqueur pour ne pas être gêné par la couleur bleue due au cuivre et on ajoute le protochlorure d'étain, soit en présence du chlorure d'argent, soit après filtration de ce dernier.

Ce procédé est d'une très grande sensibilité, car on peut assez facilement doser le mercure dans une liqueur au 1/20000; avec un peu d'habitude et avec une liqueur d'étain de concentration convenable, on distingue bien le moment où le précipité, quoique très peu abondant, prend une teinte grise suffisamment sensible, indice de la fin de la réaction.

En somme, ce procédé est le plus commode de tous ceux qui existent et peut rendre des services dans beaucoup de circonstances.

— M. LABORDE indique ensuite à la Société quelques observations sur le dosage du tannin.

Il précipite le tannin de ses dissolutions par un mélange d'acétate de mercure et d'acétate d'ammoniaque dissous dans l'eau et dose le mercure qui reste par le procédé indiqué précédemment.

— M. JOANNIS présente, de la part de M. Garros, ancien élève de la Faculté de Bordeaux, des échantillons de porcelaine d'amiante; son grain est plus fin que celui de la porcelaine ordinaire. Des filtres faits avec la porcelaine d'amiante donnent une bonne filtration qui amène la stérilisation de l'eau.

Séance du 17 mars 1892. — M. FABRY, professeur de physique au lycée de Bordeaux, est élu membre titulaire.

— M. CARI-MANTRAND communique une Note sur un procédé de dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool vinique, imaginé par M. Ch. Bardy, directeur du laboratoire central de la Régie.

Le procédé est basé sur la coloration violette, différente par la nuance et par la stabilité, que donnent l'éthylaniline et la méthylaniline par leur oxydation ménagée.

On distille 10 centimètres cubes d'alcool sur un mélange de 15 grammes d'iode et de 2 grammes de phosphore rouge. Le produit de la distillation est recueilli dans 30 à 40 centimètres cubes d'eau. L'iodure alcoolique précipité dans le fond du liquide est séparé au moyen d'un entonnoir à robinet et recueilli dans un ballon contenant 5 centimètres cubes d'aniline pure. Le mélange s'échauffe; on aide la réaction en maintenant le vase pendant quelques minutes dans de l'eau tiède, et on la modère au besoin par de

l'eau froide s'il se déclarait une vive ébullition. Au bout d'une heure, on verse de l'eau très chaude dans le ballon pour dissoudre les cristaux formés et l'on porte le liquide à l'ébullition pendant quelques minutes, jusqu'à ce que le ballon ne contienne plus qu'un liquide clair. On ajoute à cette liqueur une solution de soude caustique, qui met en liberté les alcaloïdes sous la forme d'une huile que l'on force à remonter dans le col du ballon par une quantité d'eau suffisante. L'oxydation de l'alcaloïde est réalisée au moyen d'un mélange intime formé de 100 grammes de sable quartzeux, de 2 grammes de chlorure de sodium et de 3 grammes de nitrate de cuivre. On en pèse 10 grammes sur lesquels on fait couler 1 centimètre cube de liquide huileux que l'on y incorpore avec soin. On introduit ce mélange dans un tube de verre de 2 centimètres de diamètre que l'on maintient à 90° pendant huit à dix heures. L'oxydation terminée, on épuise par le méthylène chaud la matière colorante dans le tube même, on ajoute de l'eau à la solution alcoolique avec un demi-gramme de carbonate de chaux et on fait bouillir jusqu'à ce que la totalité de l'alcool ait disparu. On acidule légèrement par l'acide acétique et on filtre. Le liquide filtré est traité par une quantité convenable de sel marin, afin de faire monter la matière colorante, puis filtré de nouveau. On reprend le filtre par quelques centimètres cubes d'alcool, on ajoute de l'eau, on fait bouillir et on complète à 250 centimètres cubes. On obtient ainsi la matière colorante pure exempte de goudron. Ceci fait, on procède à la teinture sur 10 centimètres cubes de liqueur en présence d'un tissu de cachemire non soufré de 1 décimètre carré. L'étoffe est sensiblement blanche s'il n'y a que de l'alcool, et elle présente des tons violets très inégalement accentués s'il y a 1, 2, 5, 5, 10 p. 100 d'alcool méthylique, que l'on compare aux types préparés en même temps avec des liquides synthétiques.

— M. BRUNEL expose ensuite quelques résultats curieux obtenus dans la théorie des polyèdres eulériens.

Il considère en particulier les polyèdres à sommets trilatéraux, c'est-à-dire que par chaque sommet passent trois arêtes, et trois arêtes seulement. On a alors nécessairement entre le nombre des arêtes et le nombre des sommets la relation

$$2A = 3S$$

et, par suite,

(1)

$$A = 3n$$

$$S = 2n.$$

La relation d'Euler

$$F + S = A + 2$$

donne alors

$$(2) \quad F = n + 2.$$

Si l'on examine parmi les polyèdres pour lesquels A , F et S ont des valeurs ainsi déterminées, ceux qui ne présentent que des faces pentagonales et des faces hexagonales en nombres respectivement égaux à $[5]$ et $[6]$, le nombre total des faces est égal à la somme des faces pentagonales et des faces hexagonales; on a donc

$$(3) \quad n + 2 = [5] + [6].$$

D'autre part, la somme des arêtes qui limitent toutes les faces est égale au double du nombre total des arêtes, et on a :

$$(4) \quad 6n = 5[5] + 6[6].$$

Les équations (3) et (4) présentent une particularité importante. Si on élimine n entre ces deux équations, le nombre $[6]$ se trouve éliminé en même temps, et il reste :

$$[5] = 12.$$

Dans les polyèdres dont il s'agit, le nombre des faces pentagonales est toujours égal à 12.

En ce qui concerne les hexagones, on a :

$$n - [6] = 10,$$

et il semblerait possible de pouvoir attribuer au nombre $[6]$ toutes les valeurs possibles. Mais on ne doit pas oublier que les conditions numériques obtenues entre les nombres de sommets, de faces et d'arêtes, que nous avons rappelées précédemment, sont nécessairement satisfaites pour les polyèdres eulériens sans que l'on puisse en conclure que si l'on donne des nombres satisfaisant à ces conditions il existe par là même un ou plusieurs polyèdres satisfaisant à ces relations. C'est ainsi, par exemple, qu'il est facile de voir, par construction directe, qu'il n'existe aucun polyèdre tel que ceux que nous étudions ici qui présente seulement *une* face hexagonale. Dans les équations précédentes on pouvait attribuer au symbole $[6]$ la valeur 1, mais cette valeur ne répond à aucun des polyèdres de la classe étudiée. Ce fait n'est pas unique. M. Brunel termine par d'autres exemples établissant l'impossibilité de l'existence de polyèdres à faces seulement pentagonales et

hexagonales, et aussi de polyèdres à deux sortes de faces, les unes pentagonales et les autres r -gonales où r est plus grand que six.

Séance du 31 mars 1892. — M. DENIGÈS fait la communication suivante : *Sur la conservation des solutions de métaphénylène diamine.*

Le métaphénylène diamine, libre ou combiné aux acides, est, comme on le sait depuis les travaux de Griess, un réactif extrêmement sensible pour déceler et aussi pour doser les azotites.

Il présente sur les indicateurs iodurés, tels que l'iodure de zinc amidonné (Trommsdorf), l'avantage d'être absolument spécifique, c'est-à-dire de n'être influencé en milieu acide que par l'acide azoteux.

Ce même composé, ainsi que je l'ai indiqué ⁽¹⁾ et comme l'a confirmé depuis M. Cazeneuve ⁽²⁾, qui l'a appliqué fort ingénieusement à la démonstration des propriétés oxydantes du noir animal, est également un réactif spécifique d'une très grande sensibilité pour l'eau oxygénée lorsqu'on opère en milieu ammoniacal.

La difficulté qui s'est toujours présentée pour le métaphénylène diamine est la rapidité avec laquelle il s'altère en solution aqueuse ou alcoolique; c'est la principale cause qui a empêché jusqu'ici son emploi d'être généralisé autant qu'il le mériterait.

Après de nombreux essais, je suis arrivé à la conservation presque indéfinie des solutions de ce corps en me servant du procédé suivant :

2 grammes de chlorhydrate de métaphénylène diamine sont dissous dans 100 centimètres cubes d'ammoniaque; la dissolution se fait très facilement. On la met dans un flacon bouché à l'émeri et on l'additionne de 5 grammes de noir animal pulvérisé ordinaire, puis on agite vivement pendant quelques instants. On laisse déposer, on renouvelle cette agitation d'heure en heure, à trois ou quatre reprises, et on laisse reposer jusqu'au lendemain.

Au bout de ce temps, le noir est complètement réuni au fond du flacon et la liqueur surnageante est en général suffisamment décolorée pour l'usage; si elle ne l'était pas, on renouvelerait l'opération de la veille et on aurait au bout de quelques heures de repos une solution à peu près incolore.

Cette liqueur se conserve indéfiniment si on a soin de la laisser en présence du noir animal qui a servi à la clarifier.

(¹) *Bull. de la Soc. chim.*, 3^e série, tome V, p. 293.

(²) *Bull. de la Soc. chim.*, 5^e série, tome V, p. 855.

Ce noir ne gêne en rien la prise d'essai de la solution qu'on prélève pour l'usage avec une pipette.

Il est aisé de constater que la liqueur soutirée du flacon est d'une limpidité parfaite.

Pour l'emploi, s'il s'agit de rechercher l'eau oxygénée, on prélève avec la pipette 1 ou 2 centimètres cubes de réactif, qu'on met dans un tube avec quelques gouttes du liquide dans lequel on recherche H^2O^2 ; on porte à l'ébullition, *qu'on maintient au moins une minute*, et l'on obtient une coloration bleue dont l'intensité est proportionnelle à la dose d'eau oxygénée et qui est encore perceptible, mais après deux minutes d'ébullition, lorsque ce corps ne se trouve qu'à la dose de quelques milligrammes par litre.

Cette coloration passe au rouge par addition de soude ou de potasse.

Pour rechercher l'acide azoteux, on met dans un tube à essais de fort diamètre et assez long V gouttes du réactif et 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 1/10, en volume; le mélange ne doit pas se colorer. On y ajoute 100 centimètres cubes de l'eau à examiner, on agite et on porte au bain-marie bouillant pendant cinq minutes; au bout de ce temps, une coloration jaune, surtout apparente en regardant dans l'axe du tube, indiquera la présence des azotites.

Pour le dosage colorimétrique, on fait un essai comparatif, dans les mêmes conditions, avec même dose de réactif et d'eau distillée, et on ajoute goutte à goutte dans le tube témoin une solution titrée de nitrite jusqu'à coloration identique dans les deux tubes.

Après l'emploi du réactif, le flacon sera bouché de nouveau et son contenu agité avec le noir qu'il contient, puis abandonné à lui-même; au bout de peu de temps de repos il sera absolument limpide et prêt à servir de nouveau.

— M. DEVAUX expose devant la Société un résumé succinct d'un travail qu'il a présenté comme thèse de doctorat à la Faculté des sciences de Paris sur le mécanisme des échanges gazeux chez les plantes aquatiques submergées.

L'auteur a expérimenté sur des plantes pourvues de lacunes pleines de gaz libres. A l'aide d'un dispositif spécial, il a cherché à faire le vide dans ces lacunes, tout en laissant les plantes dans l'air ou dans l'eau aérée. On reçoit ainsi dans le vide un mélange gazeux dont le volume reste constant, quel que soit le milieu. Ce mélange a une composition variable : il est souvent plus riche en oxygène que l'air libre, il est toujours moins riche en azote. Il paraît y avoir eu réellement diffusion de l'air à travers les parois.

La proportion moyenne de l'azote (gaz inerte pour la plante) est de 69,17 p. 100, au lieu de 79,50 que contenait l'air ambiant; les variations sont faibles.

Quelle est la nature de cette diffusion?

La proportion d'azote dans l'air qui eût diffusé à travers une lame d'eau eût été de 67.6. La différence est moindre que 1,5 p. 100. Cette différence doit être attribuée à l'action perturbatrice de la respiration, comme le montrent les expériences sur la diffusion à travers une lame d'eau solidifiée par un peu de gélatine. Cette lame se comporte d'abord exactement comme une lame d'eau au point de vue de la diffusion; mais bientôt des organismes inférieurs l'envahissent et leur respiration transforme la diffusion de telle sorte que celle-ci devient semblable à celle observée sur les plantes aquatiques.

Les conclusions de cette première étude sont les suivantes :

1^o *La diffusion des gaz de l'air à travers les parois continues des plantes submergées, jusque dans les lacunes, se produit sensiblement comme à travers une lame d'eau;*

2^o *La rentrée par diffusion reste la même, que la plante soit plongée dans l'air ou dans l'eau aérée : l'indifférence au milieu est complète quand il s'agit de diffusion.*

L'auteur reconnaît ensuite qu'une plante submergée quelconque, plongée dans une eau sursaturée d'un gaz quelconque, dégage des bulles. Ces bulles sont le plus souvent de deux sortes. Les unes proviennent de l'extérieur de la plante, les autres proviennent de l'intérieur. Les premières se forment grâce aux atmosphères superficielles qui existent sur toutes les plantes submergées, comme l'a démontré M. Merget; les autres s'échappent des lacunes par des blessures. L'auteur profite de ce double phénomène pour étudier la nature de l'atmosphère interne des plantes submergées. Celles-ci sont plongées dans de l'eau légèrement sursaturée d'air. Les bulles externes et internes sont recueillies séparément. L'analyse démontre que ces gaz ont sensiblement la même composition quand la température est peu élevée (12°) et à l'obscurité. Les bulles recueillies sur les parois internes d'un entonnoir ciré ont aussi la même composition. Or, le gaz provenant des lacunes avait traversé les parois par diffusion. Il semble donc certain que la respiration de ces parois modifiait très peu la pression propre de chaque gaz; dans les conditions ordinaires, c'est ce qui a lieu : *à l'obscurité, les pressions gazeuses sont à peu près les mêmes de chaque côté de la paroi des plantes submergées.* Si l'eau est normalement aérée, l'atmosphère interne est de l'air pur.

A la lumière, cette atmosphère est en général plus riche en oxygène. En outre, la lumière transformant dans les cellules le gaz carbonique, très diffusible, en oxygène peu diffusible, la pression s'élève souvent assez dans les lacunes pour que des bulles se dégagent. Les parois sont, en effet, fortement sursaturées d'oxygène par l'assimilation chlorophyllienne. Le gaz produit balaye l'atmosphère interne, l'azote en particulier. La pression propre de ce gaz s'abaissant dans les lacunes, l'azote externe rentre par diffusion. Plus tard, il est aussi entraîné à l'état de bulles, de sorte qu'il se produit une circulation purement passive de ce gaz (1).

Dans une dernière partie, l'auteur examine le chemin suivi par les gaz pendant la diffusion. Il reconnaît que ces gaz ont dû traverser le protoplasma de chaque cellule formant la paroi. Comme la pression des gaz après la traversée est voisine de ce qu'elle était avant celle-ci, on est forcé d'admettre qu'elle est aussi la même à l'intérieur du protoplasma. Dans l'eau normalement aérée *il existe de l'air simplement dissous à l'intérieur du protoplasma vivant, et les gaz y ont sensiblement les mêmes pressions propres que dans l'air libre.*

Séance du 28 avril 1892. — M. LE PRÉSIDENT fait part de la mort de M. Abria, secrétaire général de la Société depuis de nombreuses années, il rappelle les services de tous genres rendus à la Société, qui a toujours été fière de le compter parmi ses membres.

— M. BRUNEL fait ensuite une communication sur les surfaces capillaires. Dans les différentes théories que l'on a données des phénomènes capillaires, qu'elles soient fondées sur la notion d'actions moléculaires ou de tension superficielle, ou bien qu'elles soient basées sur la thermodynamique, on arrive en tout cas à la même équation pour déterminer la forme de la surface limite du liquide considéré. En désignant par R_1 et R_2 les rayons de courbure principaux en un point quelconque de la surface, par z la distance de ce point à un plan horizontal donné, et par h et a^2 deux constantes, on trouve la relation

$$(1) \quad \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{z-h}{a^2}.$$

(1) C'est de la sorte que l'azote dissous dans l'eau où existent beaucoup de plantes aquatiques et aussi où arrive constamment du gaz carbonique (putréfactions, etc.) est drainé par les plantes, à la lumière. L'eau peut arriver à être très pauvre en azote, et les plantes à dégager un gaz très riche en oxygène. (Note de l'auteur.)

Nous appelons surfaces capillaires les surfaces satisfaisant à cette condition. Si l'on suppose que la constante a augmenté indéfiniment, on trouve comme cas particulier des surfaces capillaires les surfaces pour lesquelles $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ est égal à zéro, c'est-à-dire les surfaces à courbure moyenne minima. Si l'on suppose que les constantes h et a augmentent toutes deux indéfiniment, le rapport $-\frac{h}{a^2}$ ayant une limite déterminée $\frac{1}{\alpha}$, on trouve les surfaces à courbure moyenne constante $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{1}{\alpha}$.

Considérant le cas général des surfaces capillaires où h et a^2 sont des quantités finies, ces surfaces sont définies par l'équation aux différentielles partielles

$$(2) \quad \frac{(1+p^2)t - 2pqs + (1+q^2)z}{(1+p^2+q^2)^{\frac{1}{2}}} = \frac{z}{a^2},$$

en choisissant convenablement le plan des x, y .

Dans le cas où l'on suppose que la surface est engendrée par une série de droites parallèles au plan des x, y (cas des plans verticaux plongés dans un liquide indéfini) et dans le cas où la surface est de révolution autour de l'axe des z (cas d'un tube vertical cylindrique à base circulaire) l'intégration de l'équation aux différentielles partielles (2) se ramène à l'intégration d'équations différentielles.

Nous nous sommes demandé s'il existerait d'autres cas où la détermination de la surface capillaire se ramènerait à l'intégration d'une équation différentielle. La réponse a été négative.

Soit une série de courbes dans le plan des x, y dépendant d'un paramètre k

$$(3) \quad k = \zeta(x, y),$$

en posant

$$\begin{aligned} P &= \frac{\partial k}{\partial x} & Q &= \frac{\partial k}{\partial y} \\ R &= \frac{\partial^2 k}{\partial x^2} & S &= \frac{\partial^2 k}{\partial x \partial y} & T &= \frac{\partial^2 k}{\partial y^2}, \end{aligned}$$

et en substituant dans l'équation (2), cette équation peut s'écrire :

$$(4) \quad \frac{z}{a^2} = \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial k^2}(P^2 + Q^2) + \frac{\partial z}{\partial k}(R + T) + \left(\frac{\partial z}{\partial k}\right)^2(P^2T - 2PQS + Q^2S)}{\left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial k}\right)^2(P^2 + Q^2)\right]^{\frac{1}{2}}}.$$

En général, les coefficients $P^2 + Q^2$, $R + T$ et $PT - 2PQS + Q^2S$ dépendent de x et y , ou si l'on veut, en tenant compte de la relation (3) dépendent de x et de k . L'équation (4) deviendra une équation différentielle alors et seulement alors que ces coefficients ne dépendront effectivement que du paramètre k .

Il faut donc pouvoir choisir la fonction $\varphi(x, y)$ en sorte que l'on ait simultanément

$$(5) \quad P^2 + Q^2 = \Phi(k),$$

$$(6) \quad R + T = \Psi'(k),$$

$$(7) \quad P^2T - 2PQS + Q^2R = \Theta(k).$$

On reconnaît immédiatement que l'on a

$$2\Theta = 2\Phi\Psi' - \Phi\Phi'.$$

Il suffit donc de satisfaire aux deux équations (5) et (6); or, on reconnaît facilement que l'équation

$$P^2 + Q^2 = \Phi(k)$$

admet comme intégrale générale une série de droites qui se déplaceraient parallèlement à elles-mêmes lorsque k varie.

Dans ce cas $R + T$ s'annule et, par suite, aussi Θ .

De plus, on reconnaît que l'on peut donner au paramètre k une interprétation géométrique telle que l'on peut *a priori* faire $\Phi(k) = 1$.

La même équation se trouve satisfaite si l'on prend une série de courbes parallèles à une courbe donnée obtenue en éliminant Θ entre les équations

$$(8) \quad \begin{aligned} k &= x \cos \theta + y \sin \theta - p, \\ 0 &= -x \sin \theta + y \cos \theta - \frac{\partial p}{\partial \theta}, \end{aligned}$$

p est une fonction de θ choisie en sorte que pour $k=0$, l'élimination de θ fournisse la courbe donnée.

Si l'on calcule alors la fonction $R + T$ on trouve

$$R + T = \frac{1}{k + p + \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}},$$

et pour que cette expression ne dépende que de k il faut que

$$p + \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2} = c,$$

c étant une constante quelconque. Or, on a alors

$$p - c = A \cos \theta + B \sin \theta,$$

et les équations (8) deviennent

$$K = (x - A) \cos \theta + (y - B) \sin \theta - c,$$

$$O = -(x - A) \sin \theta + (y - B) \cos \theta,$$

et représentent une série de cercles concentriques.

Il n'y a donc réduction de l'équation aux dérivées partielles des surfaces capillaires à une équation différentielle que lorsque les sections de la surface par des plans horizontaux sont des droites parallèles, ou des cercles dont les centres sont sur un même axe vertical. On ne peut donc pas espérer pouvoir appliquer à d'autres cas les procédés de calcul employés dans l'étude des phénomènes capillaires relatifs aux lames parallèles et aux tubes cylindriques à base circulaire.

Séance du 12 mai 1892. — M. CARI-MANTRAND expose à la Société la méthode de M. Ch. Bary pour les essais des méthylènes commerciaux destinés à la dénaturation de l'alcool vinique. Ce travail est inséré dans le tome III des *Mémoires* de la Société.

— M. CARLES résume devant la Société un travail qu'il vient de terminer sur les dérivés tartriques du vin. Ce mémoire, qui sera accueilli avec plaisir par les tartriers, est également publié dans le même volume des *Mémoires*.

Séance du 2 juin 1892. — M. SOULÉ est nommé secrétaire général en remplacement de M. Abria, décédé.

— M. LAVAL fait une communication au sujet de la correction relative à la température dans l'essai à la *cristallisation* des matières tartreuses.

« J'ai étudié la solubilité du bitartrate de potasse en cherchant pour chaque température la quantité de bitartrate contenue dans 100 centimètres cubes de la dissolution. M. Blarez avait déjà donné dans une précédente communication à la Société les quantités de bitartrate contenues dans 100 grammes de la dissolution.

» Autant que le permet la difficulté de la vérification, à cause de l'incertitude de la valeur à assigner à la densité du bitartrate dissous, mes résultats concordent avec ceux de M. Blarez.

» Mais, tandis que M. Blarez a pu représenter le graphique de ses expériences par une formule parabolique se réduisant au

deuxième degré dans la pratique, il m'a fallu avoir recours à une fonction logarithmique : $y = y_0 a^{x+bx^2+cx^3}$.

y_0 (le bitartrate dissous à zéro) = 0^{gr}291

$a = 1,0255$

$b = 0,01444$

$c = -0,000123$

» C'est avec cette formule que j'ai calculé la correction à faire à l'essai des tartres par cristallisation, depuis 5 degrés jusqu'à 20, en supposant comme fait acquis que cette correction est de + 10 grammes à la température de 15 degrés (pour 100 grammes de matière) :

Températures.	Correction à ajouter au double de la pesée.
—	—
degrés.	gr
5	7,94
6	8,11
7	8,28
8	8,47
9	8,66
10	8,85
11	9,07
12	9,30
13	9,50
14	9,75
15	10, »
16	10,25
17	10,53
18	10,84
19	11,18
20	11,49

» Il faut ajouter que ces nombres ont été calculés d'après des données expérimentales qui résultent des circonstances suivantes, auxquelles ils sont exclusivement applicables :

» Essai sur 50 grammes de matière dissous dans 1 litre d'eau ; durée de l'ébullition : 6 à 9 minutes ; durée de la cristallisation : 12 à 14 heures. »

— M. CARLES présente un travail sur les bisulfates alcalins, qui forme un chapitre de son Mémoire sur les dérivés tartriques du vin, inséré dans le tome III.

— M. CHEVASTELON entretient la Société de ses recherches sur la détermination de la présence et sur le dosage des sucres et des hydrates de carbone dans quelques alliées.

Préparation des liquides. — Les bulbes coupés en menus fragments sont immergés dans de l'éther. Au contact de ce liquide le

protoplasma des cellules est coagulé et le suc qu'elles renferment, plus lourd que l'éther, tombe au fond du flacon, et l'éther prend sa place. En effet, les fragments allégés surnagent le liquide séparé.

Ce dernier, après décantation de l'éther, filtre avec la plus grande facilité et passe limpide.

Les matières albuminoïdes non coagulées par l'éther sont précipitées par le sous-acétate de plomb ou l'acétate de mercure. S'il y a excès de l'un ou de l'autre de ces corps, il est précipité soit par du carbonate de soude, soit par un courant d'acide sulfhydrique. Les deux procédés ont fourni à peu près les mêmes résultats, mais le premier est préférable au second.

Dosage. — Le dosage est basé :

1^o Sur l'emploi du polarimètre;

2^o Sur l'emploi de la liqueur de Fehling;

3^o Sur l'emploi de levures inversives et non inversives.

Résultats. — *Oignons ordinaires.* — Les bulbes renferment un mélange de sucre de canne et de sucre interverti. Le sucre de canne a été dosé séparément après fermentation avec une levure non inversive.

Pour 1,000 grammes de bulbes on a :

34 grammes de sucre interverti.

10 — de sucre de canne.

Au total... 44 grammes.

Ail vieux. — Les bulbes ne renferment que de l'inuline; soit pour 1,000 grammes de bulbes 215 grammes d'inuline. Cette inuline a été isolée et son pouvoir rotatoire est de 36° 33'.

Le pouvoir rotatoire trouvé par M. Lescœur est de 36° 30'.

Le dosage de l'inuline a été obtenu après sa transformation en lévulose.

Séance du 16 juin 1892. — M. FABRY fait une communication sur la propagation anormale des ondes lumineuses démontrée au moyen des anneaux de Newton.

Les phénomènes de propagation anormale des ondes lumineuses peuvent être mis en évidence et étudiés au moyen de tout appareil qui produit l'interférence de deux ondes de rayons différents.

Imaginons un appareil producteur des anneaux de Newton, sur lequel on fait tomber normalement *une onde plane*. Les deux ondes réfléchies seront sphériques, mais de rayons différents. Soient F et F' leurs centres, O le point de contact des surfaces réfléchissantes.

En tout point du segment OF les deux ondes présentent une différence de marche $\frac{\lambda}{2}$ (perte de phases dans l'une des réflexions). Sur un plan normal à ce segment on aura un système d'anneaux à *centre noir*.

Au delà de F, l'une des ondes prend une avance de $\frac{\lambda}{2}$ par propagation anormale. Entre F et F' les deux ondes seront d'accord, et on aura des anneaux à *centre blanc*.

Au delà de F' le centre redeviendra noir.

Il n'est pas nécessaire que l'onde incidente soit plane.

Il est plus simple de se servir d'un *point lumineux*, que l'on placera un peu en dehors de la normale commune aux surfaces réfléchissantes pour que l'observateur n'intercepte pas l'onde incidente. La netteté du phénomène dépend absolument de l'exiguïté de ce point; s'il avait quelque étendue, les franges seraient localisées dans la lame mince.

Lignes focales — Si l'onde incidente est assez oblique, chaque onde réfléchie aura deux lignes focales distinctes. En déplaçant la loupe d'observation le long du rayon réfléchi au point O on trouvera nécessairement :

Franges elliptiques à centre noir;

Franges hyperboliques à centre gris;

Franges elliptiques à centre blanc;

Franges hyperboliques à centre gris;

Franges elliptiques à centre noir.

La disposition, par rapport au centre, des franges noires et brillantes dans le cas des hyperboles permet de vérifier que c'est bien une *avance* de $\frac{\lambda}{4}$ qui se produit lorsqu'une onde passe par une ligne focale.

On remarquera que dans ces expériences la position de la *frange centrale* est indiquée par la forme même du phénomène. On n'a pas à s'occuper de la disposition des couleurs, mais seulement de l'*éclairage* au centre, comparé à celui des points voisins. L'expérience réussirait tout aussi bien en lumière monochromatique.

— M. BARTHE fait une communication sur les phosphates de strontiane.

M. Barthe s'est assuré que les phosphates de strontiane du commerce contiennent tous de fortes proportions de carbonates, provenant de ce que les phosphates de soude ou d'ammoniaque

cristallisés renferment constamment des carbonates alcalins. Il s'ensuit que ces phosphates ne correspondent à aucune composition définie : ce sont des mélanges de phosphate bi et tristrontianique.

Malgré les recherches thermo-chimiques de MM. Berthelot et Debray et les travaux de M. Joly, les résultats acquis par ces savants n'ont pas été appliqués dans l'industrie. J'indique dans cette note les moyens simples d'obtenir ces différents phosphates avec leur composition spéciale, en même temps que je fais connaître quelques particularités qui n'avaient pas encore été signalées.

1^o *Phosphate tristrontianique neutre* PhO^3StO . — On l'obtient à froid en versant une solution ammoniacale de 90 grammes de phosphate de soude cristallisé dans une dissolution de 100 grammes de chlorure de strontium cristallisé, également ammoniacale. Pour éviter la présence des carbonates on a soin de filtrer les solutions et d'aciduler très légèrement avec de l'acide chlorhydrique celle du phosphate de soude avant de la rendre ammoniacale.

Le produit ainsi obtenu très légèrement bleuté, colloïdal, retient beaucoup d'eau; devient, une fois sec, vitreux et offre une grande dureté.

Si l'on fait intervenir la chaleur, on n'obtient pas de produit défini.

2^o *Phosphate bistrontianique, monoacide* PhO^2StOHO . — On l'obtient en versant une solution de 70 grammes de chlorure de strontium cristallisé, légèrement acidulé dans une dissolution très légèrement acidulée également de 100 grammes de phosphate disodique cristallisé.

A froid ou au-dessous de 50° on obtient un sel qui, lavé et desséché à 100°, correspond bien à la composition indiquée.

A chaud, au-dessus de 50°, il n'a plus de composition constante. MM. Blarez, Debray et Joly ont montré la facile dissociation des phosphates bimétalliques à 100°.

Le phosphate bistrontianique possède tout d'abord un état gélatineux qu'il perd dans les quelques heures qui suivent sa précipitation : il est alors grenu, cristalloïde; ce n'est qu'à une très haute température qu'il abandonne son dernier équivalent d'eau pour donner le *pyrophosphate de strontiane* PhO^2StO légèrement bleuté.

3^o *Phosphate monostrontianique, diacide*, $\text{PhO}^3\text{StO}, 2\text{HO} + 2\text{HO}$. — Quand on mélange à volumes égaux deux solutions décimales,

l'une d'acide phosphorique trihydraté ($\text{PhO}^5\text{3HO}$), l'autre de strontiane cristallisé ($\text{StO},10\text{HO}$), il se produit immédiatement un précipité de phosphate bistrontianique dont la proportion et la composition ne varient pas, quelle que soit la température à laquelle on opère de 15° à 100° .

La solution filtrée d'où s'est précipité le phosphate bistrontianique est demeurée limpide pendant plusieurs semaines. Elle correspond à la solution de trois équivalents StO dans quatre équivalents PhO^5 . Il n'en est plus de même si l'on vient à *concentrer* les liqueurs à une température élevée.

Si pour arriver à la préparation du phosphate diacide on évapore à une température ne dépassant pas 50° une solution faite à froid du phosphate bistrontianique dans de l'acide phosphorique dilué, on obtient des tablettes nacrées, très solubles dans l'eau, et qui présentent la composition $(\text{PhO}^5)^3\text{2StO},1\text{HO} + \text{aq.}$ La formation de ces sels polyphosphoriques a été indiquée par Joly. Si l'on opère à chaud la dissolution du phosphate dans l'acide, et si on évapore la liqueur sans ménagement, on obtient un produit variable dans sa composition, et qui n'est plus entièrement soluble dans l'eau.

On a obtenu le *phosphate diacide* $\text{PhO}^5\text{StO},2\text{HO} + 2\text{HO}$ en opérant de la façon suivante : 10 grammes d'acide phosphorique médicinal à 50 p. 100 ont été étendus de 90 grammes d'eau et mis en contact avec un excès de phosphate bibasique. On a filtré au bout de vingt-quatre heures, et la liqueur a été abandonnée sous cloche à l'évaporation spontanée. Trois semaines après il se développait à la surface du liquide un champignon dont l'étude est commencée. Ce n'est qu'au bout d'un mois et demi environ que des cristaux se sont montrés en petites masses, brillantes, bien cristallisées. Desséché à 100° , ce sel répond à la composition ci-dessus.

Ces cristaux ne sont pas entièrement solubles dans l'eau. La partie insoluble est de 4^{rs} 29 p. 100, et elle est constituée par du phosphate bistrontianique.

Certaines solutions polyphosphoriques de strontium sont susceptibles d'applications thérapeutiques.

— La Société se transporte au laboratoire de botanique où M. DEVAUX répète devant elle quelques expériences relatives à ses recherches sur le mécanisme des échanges gazeux.

Séance du 30 juin 1892. — La Société se réunit tout d'abord dans la salle d'optique du laboratoire de physique de la Faculté des sciences où M. FABRY a disposé l'expérience relative à la mise

en évidence de la propagation anormale par les anneaux de Newton, dont il avait entretenu la Société dans la séance précédente.

— M. GOGUEL fait ensuite une communication sur la préparation et les propriétés optiques et cristallographiques de quelques arsénates :

« En dehors des arsénates que l'on rencontre dans la nature, et qui ont pu être étudiés soit sur des échantillons naturels, soit sur des échantillons artificiels, et en dehors des arsénates de soude, il existe très peu de sels de cette famille dont les propriétés physiques (cristallographiques et optiques) aient été étudiées.

» Désireux de combler cette lacune, j'ai dû songer, auparavant, à reproduire synthétiquement les sels à étudier.

» Au cours de ces recherches, il m'a été donné soit de produire des sels nouveaux, à l'aide de méthodes déjà connues, soit d'imaginer des méthodes nouvelles de synthèse.

» Ainsi, d'une part, en attaquant en tube clos 1 gramme de cobalt métallique par 20 centimètres cubes d'acide arsénique à 75 p. 100 entre 100 et 105°, j'ai obtenu l'arséniate $\text{AsO}_3\cdot 2\text{CoO}_2\cdot \text{HO}$, qui se présente sous la forme de très fines aiguilles rose clair monocliniques.

» En laissant digérer de l'acide arsénique à 50 p. 100 sur du zinc en excès pendant deux jours, puis étendant la liqueur surnageante filtrée de son volume d'acide arsénique à 25 p. 100 et chauffant en tube clos vers 180°, j'ai obtenu l'arséniate $2\text{AsO}_3\cdot 5\text{ZnO}\cdot \text{HO}$.

» Il se présente en lamelles blanches groupées. Ce sont des lamelles g^1 d'un prisme monoclinique; elles sont limitées par les faces p et h^1 . L'angle $ph^1 = 132^\circ 30'$ environ; les axes optiques sont dans g^1 , la direction d'extinction, dans cette face, correspondant à n_v , est dans l'angle obtus ph^1 à 18° de h^1 .

» D'autre part, j'ai constaté qu'un procédé assez général pour produire des arsénates bibasiques, consiste à mettre en présence l'acide arsénique, en excès plus ou moins notable, avec un sel, tel que l'arséniate produit soit peu soluble dans l'acide de ce sel. L'acétate réussit dans bon nombre de cas. Ainsi ce procédé appliqué à ce genre de sel donne :

» $\text{AsO}_3\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{HO}$. En mélangeant 45 centimètres cubes d'acétate de chaux en solution à 10 p. 100 avec 5 centimètres cubes d'acide arsénique à 50 p. 100 et chauffant en tube clos entre 100 et 110°. Le produit obtenu est bien cristallin.

» $\text{AsO}_3\cdot 2\text{ZnO}\cdot 3\text{HO}$. S'obtient en mélangeant 20 centimètres cubes d'acétate de Zn à 10 p. 100 avec 15 centimètres cubes d'acide arsé-

nique à 50 p. 100 et chauffant en tube clos entre 100 et 110°. Ce sel se présente sous la forme de fines aiguilles tricliniques s'éteignant en lumière polarisée au maximum à 22° de l'arête d'allongement.

» $\text{AsO}^5, 2\text{MnO}, 3\text{HO}$. S'obtient en ajoutant de l'acide arsénique en léger excès à de l'acétate de manganèse en solution à 10 p. 100 et maintenant le tout à 70° environ, autant que possible à l'abri de l'air. Ainsi obtenu, il est beaucoup plus beau que le produit déjà obtenu par Coloriano. C'est une matière d'un rose franc clair en petits cristaux très nets, groupés en rosettes.

» Ce sont des cristaux monocliniques, aplatis suivant g^1 ;
 ph^1 sur $O^1 = 96^\circ 30'$ $h^1 O^1 = 134^\circ 12'$ $h^1 a^1 = 126^\circ 54'$
 Optiquement ils sont biaxes négatifs. Les axes optiques étant situés dans un plan perpendiculaire à g^1 et faisant avec h^1 un angle de 20° dans l'angle aigu ph^1 . La bissectrice aiguë est perpendiculaire à g^1 .

» $\text{AsO}^5, 2\text{CoO}, 2\frac{1}{2}\text{HO}$. A été préparé par nous pour la première fois en ajoutant à 30 centimètres cubes d'une solution d'acétate de cobalt à 10 p. 100 10 centimètres cubes d'acide arsénique à 50 p. 100 et chauffant en tube clos à 200°.

» Il se présente sous forme d'aiguilles d'un rose pourpre orthorhombiques optiquement biaxes à allongement positif; elles ne sont pas polychroïques.

» $\text{AsO}^5, 2\text{CuO}, 3\text{HO}$. Se prépare en ajoutant un très léger excès d'acide arsénique à une solution d'acétate de cuivre et laissant évaporer à la température ordinaire. Le précipité, d'abord gélatineux, cristallise à la longue, donnant un corps vert clair très bien cristallisé, géométriquement isomorphe de l'arséniate de manganèse de même formule. Optiquement, il est biaxe négatif, le plan des axes est perpendiculaire à g^1 , faisant avec h^1 un angle de 5° dans ph^1 aigu; la bissectrice aiguë et perpendiculaire à g^1 .

» $\text{AsO}^5, 2\text{U}^2\text{O}^3, 10\text{HO}$. Cet arséniate encore inédit se prépare, très facilement, en ajoutant à une solution d'acétate d'urane un excès d'acide arsénique et laissant digérer quelques heures à 70°.

» C'est un beau corps jaune citron bien cristallin, perdant 6 équivalents d'eau à 100° et le reste à des températures croissantes jusqu'au rouge.

» Il se présente sous forme de lamelles carrées p appartenant au système quadratique. Optiquement, ces lamelles montrent un axe négatif.

» En somme, dans ce qui précède, nous décrivons quatre sels

que nous n'avons vus mentionnés nulle part et que nous croyons nouveaux; ce sont :

$\text{AsO}^52\text{CoO}_2\text{HO}$; $2\text{AsO}^55\text{ZnOH}\text{O}$; $\text{AsO}^52\text{CoO}_2\frac{1}{2}\text{HO}$; $\text{AsO}^52\text{N}^3\text{O}^3, 10\text{HO}$. Nous donnons un procédé nouveau et simple de préparation de quelques arsénates bibasiques. Enfin, les propriétés cristallographiques que nous citons sont inédites. »

— M. AIGNAN présente quelques observations sur la dissociation du sulfate neutre de mercure qu'il se propose de compléter et d'exposer ultérieurement à la Société.

— M. CHEVASTELON expose les résultats principaux auxquels il est parvenu : 1^o dans ses recherches sur la disparition de l'inuline dans les plantes placées à l'obscurité.

Des gousses d'ail vieux sont plantées dans des caisses remplies de terre et placées à l'obscurité; on les arrose et peu de jours après les jeunes pousses, parfaitement étiolées, sont déjà longues de plusieurs centimètres; lorsqu'elles atteignent 30 ou 40 centimètres de long, on arrache le tout.

On sépare avec soin les gousses non épuisées des jeunes pousses et on les traite isolément par l'éther.

Le liquide extrait de 100 grammes de gousses germées renferme encore :

2^{gr}565 de sucre réducteur que l'on reconnaît être du lévulose.

7^{gr}664 d'inuline.

Avant germination 100 grammes de gousses renfermaient des traces de sucre réducteur.

21^{gr}6 d'inuline.

La perte calculée en inuline est 11^{gr}527.

100 grammes de pousses ont donné un liquide contenant le même poids de sucres réducteurs avant et après l'action des acides.

La composition de ces sucres paraît se rapprocher beaucoup de celle du sucre interverti; en effet, on a trouvé pour diverses expériences :

gr		gr			
2,406	sucré réducteur	=	1,146	de glucose	+ 1,350 de lévulose.
1,666	—	=	0,839	—	+ 0,827 —
3	—	=	1,48	—	+ 1,50 —

On verra plus tard quelles conclusions peuvent être tirées de ces observations et d'autres ultérieures.

2^o Relativement à la formation des réserves dans les plantes végétant en pleine terre et à la lumière.

Chaque végétal a été divisé en trois parties :

- 1° La base renfermant les gousses ;
- ° La partie engainante des feuilles ;
- 3° L'extrémité libre des feuilles.

Chaque partie a été traitée séparément suivant la même méthode que précédemment.

L'extrémité des feuilles renferme le même poids de sucres réducteurs avant et après l'action des acides. Il semble qu'on ait un mélange de glucose et de lévulose dans les proportions qui constituent le sucre interverti.

$$\begin{array}{rcl} \text{gr} & & \text{gr} \\ 3,9 \text{ de sucre réducteur} & = & \left\{ \begin{array}{l} 1,4 \text{ glucose.} \\ 1,6 \text{ lévulose.} \end{array} \right. \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} \text{gr} & & \text{gr} \\ 3,1 \quad \quad \quad - & = & \left\{ \begin{array}{l} 1,4 \text{ glucose.} \\ 1,7 \text{ lévulose,} \end{array} \right. \end{array}$$

et, après concentration :

$$\begin{array}{rcl} \text{gr} & & \text{gr} \\ 11,2 \text{ de sucre réducteur} & = & \left\{ \begin{array}{l} 5,54 \text{ glucose.} \\ 5,72 \text{ lévulose.} \end{array} \right. \end{array}$$

La partie engainante des feuilles contient des sucres réducteurs de même composition que ceux des feuilles et de l'inuline.

100 grammes contiennent 3^{gr}68 sucre réducteur.

3^{gr}31 d'inuline.

Dans les bulbes :

Le poids de sucre réducteur diminue 2^{gr}58 p. 100 grammes.

Le poids d'inuline augmente 5^{gr}41 — —

On pourrait admettre que du sucre interverti formé dans les feuilles le glucose est brûlé dans la respiration ou employé à l'édification de nouvelles cellules seul ou plus vite que le lévulose. Ce dernier s'accumulant pourrait se transformer en inuline.

— M. DENIGÈS fait une communication sur la salicylamide et quelques nouveaux dérivés substitués de ce corps.

La salicylamide a été obtenue par Cahours en traitant le salicylate de méthyle par 5 à 6 fois son volume d'ammoniaque aqueux. Au bout d'une quinzaine de jours l'action chimique est complète et le mélange, évaporé à moitié, abandonne par refroidissement des aiguilles de salicylamide $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CO. AzH}^3 \end{array}$.

Ainsi préparées, les rendements sont faibles et le produit obtenu, très coloré, ne se purifie, péniblement, qu'après une série de cristallisations.

La salicylamide ayant pris tout dernièrement une importance médicale assez considérable depuis les recherches du Dr Nesbitt, de New-York, et, d'autre part, ayant eu moi-même l'occasion d'étudier chimiquement ce corps, il y a cinq ou six ans, j'ai l'honneur de présenter à la Société les résultats auxquels je suis arrivé en reprenant cette étude.

J'ai tout d'abord constaté qu'à la température de 55° à 65° la vitesse de saponification du salicylate de méthyle était très accélérée et que, d'un autre côté, les eaux-mères séparées de la salicylamide cristallisée, préparée par la méthode de Cahours, renfermaient encore de la salicylamide sous forme de combinaison ammoniacale et en telle quantité qu'en décomposant cette combinaison par un acide, il se précipite une quantité de salicylamide deux fois plus considérable que celle qu'on avait recueillie la première fois.

J'ai donc employé le procédé suivant pour préparer cette substance :

1 volume de salicylamide est mélangé dans un flacon avec 5 volumes d'ammoniaque. Le flacon, qui devra être bouché à l'émeri et suffisamment résistant, est mis dans un bain d'eau à la température d'environ 60° et on l'agite de temps en temps.

Lorsque le mélange est devenu complètement homogène, on l'évapore à moitié, on y ajoute autant d'eau qu'il en a perdu et goutte à goutte de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction fortement acide. On filtre, on lave à l'eau froide, puis la substance restée sur le filtre est dissoute à l'ébullition dans l'eau en présence d'un peu de noir animal. On filtre bouillant en ajoutant au filtratum quelques gouttes d'acide chlorhydrique : par refroidissement, la salicylamide cristallise en belles aiguilles.

On n'a étudié jusqu'à présent que les dérivés de la salicylamide par substitution de son hydrogène phénolique.

En remplaçant, dans la préparation qui vient d'être indiquée, l'ammoniaque par des amines de la série grasse, j'ai obtenu des salicylamides méthylées et éthylées dans le groupe AzH^3 , que j'aurai l'honneur de montrer à la Société.

Séance du 7 juillet 1892. — M. LE PRÉSIDENT annonce à la Société que M. Rayet vient d'être nommé membre correspondant de l'Institut, et lui adresse les félicitations de tous ses collègues.

— M. CARI-MANTRAND expose la méthode de MM. Riche et Bardy pour la recherche de l'alcool vinique dans les mélanges, et notamment en présence de l'esprit de bois.

Dans une précédente communication, j'ai fait connaître une méthode qui permet de déceler et même de doser, dans une certaine mesure, l'alcool méthylique en présence de l'alcool vinique.

Aujourd'hui, j'ai l'honneur d'exposer devant la Société une solution pratique du problème inverse : la recherche de l'alcool vinique dans un mélange, et spécialement dans les produits très impurs, à base d'alcool méthylique, désignés sous le nom de méthylène.

La méthode repose sur les principes suivants : les aldéhydes font passer au violet la couleur rouge de la fuchsine, c'est-à-dire les sels de rosaniline. (M. Lauth.)

Les expériences de MM. Riche et Bardy montrent que le méthylal, l'acétal possèdent la même propriété. Cette couleur résiste énergiquement à l'action de l'acide sulfureux, qui décolore la fuchsine avec facilité.

Comme l'aldéhyde vinique se produit dans un grand nombre de circonstances, et que, au contraire, l'aldéhyde méthylique semble se former dans des conditions toutes spéciales, ces chimistes ont pensé qu'on pourrait arriver à discerner la présence de l'alcool vinique dans l'alcool méthylique en produisant l'aldéhyde du premier au moyen d'agents d'oxydation qui ne détermineraient pas la formation de l'aldéhyde méthylique.

La distillation de ces alcools avec le permanganate de potasse et l'acide sulfurique réalise cette condition ; car le produit obtenu avec de l'alcool ordinaire colore la fuchsine en violet, tandis que le liquide fourni par l'alcool méthylique reste sans se colorer. Cette différence constitue un moyen de distinguer les deux alcools lorsqu'ils sont en quantité notable, mais il manque de sensibilité parce que l'alcool vinique, qui donne naissance à un abondant dégagement d'acide carbonique, fournit cependant de notables quantités d'acide acétique ; pour donner au procédé l'extrême sensibilité dont il est question plus loin, il est nécessaire d'agir à froid.

La question se complique encore lorsque l'alcool vinique est mélangé, non pas à l'alcool méthylique pur, mais aux méthylènes commerciaux, parce qu'ils contiennent de l'aldéhyde vinique et d'autres produits mal définis qui, colorant la fuchsine en violet, doivent rentrer dans la classe des aldéhydes. Dès lors, il est nécessaire de détruire ces matières. On atteint ce but par une distillation en présence de l'acide sulfurique, distillation qui retient aussi la glycérine et diverses substances attaquables par l'acide permanganique qui sont introduites frauduleusement dans les alcools du

commerce. MM. Riche et Bardy ont imaginé, à cet effet, un petit alambic qui permet d'opérer en quelques instants. Cet appareil est contenu, avec les réactifs indispensables, dans un nécessaire peu volumineux.

A. Le liquide pèse au moins 80° à l'alcoomètre. — C'est le cas de tous les alcools commerciaux. On en prend 4 centimètres cubes, que l'on verse dans le ballon de l'alambic, où l'on fait tomber ensuite avec précaution 6 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66°. Après avoir chauffé un instant ce vase à la main, on ajoute 10 centimètres cubes d'eau, on ferme l'appareil, on chauffe, et l'on recueille 7 à 8 centimètres cubes dans l'éprouvette graduée où l'on a mis 10 centimètres cubes d'eau. On introduit dans l'éprouvette 5 centimètres cubes d'acide sulfurique à 21°B. et 10 centimètres cubes de permanganate de potasse à 4°B. Après trois à cinq minutes, le liquide ayant fortement bruni, on y verse 4 centimètres cubes d'hyposulfite de soude à 33°B., puis 4 centimètres cubes d'une solution de fuchsine à 2 centigrammes par litre.

B. Le liquide pèse moins de 80° à l'alcoomètre. — On l'étend de façon à l'amener à 5°; on en prend 30 centimètres cubes qu'on distille avec 10 centimètres cubes d'acide sulfurique et l'on recueille 12 centimètres cubes qu'on additionne successivement de 4 centimètres cubes d'acide et des autres réactifs à la dose donnée ci-dessus.

Dans ces conditions, l'esprit de bois donne un liquide blanc jaunâtre, tandis que, s'il est accompagné d'alcool vinique, la liqueur prend des colorations violacées d'autant plus intenses que ce dernier est en plus grande quantité. L'opération dure quelques minutes. La mesure des réactifs se fait sans difficulté, parce que l'éprouvette porte des traits correspondant aux quantités à introduire.

L'acétone, l'acide formique, l'alcool isopropylique ne fournissent pas de coloration dans les conditions indiquées. Il n'en est pas de même des alcools propylique, butylique et amylique; ce fait n'a pas d'importance dans la pratique, parce que ces alcools n'existent pas à l'état isolé dans le commerce et ne se rencontrent que dans l'alcool vinique; cependant, nous avons tenu à résoudre la question, même dans ce cas exceptionnel. L'alcool est ramené à 5° et traité successivement par 5 centimètres cubes d'acide, 5 centimètres cubes de permanganate de potasse, 2 centimètres cubes d'hyposulfite de soude et 4 centimètres cubes de couleur; les alcools méthylique, butylique et amylique donnent une liqueur jaune

soufre; l'alcool propylique fournit une teinte verdâtre, et l'alcool vinique produit la coloration violette. Cette réaction est tellement sensible qu'il n'est pas téméraire de penser que la légère nuance obtenue avec l'alcool propylique est due à des traces d'alcool vinique restant dans le liquide.

La recherche de l'alcool vinique dans l'eau peut se faire aisément, dans un cours, par exemple, sans qu'il soit nécessaire de faire usage des liquides titrés dont on a indiqué la composition. On prend quelques centimètres cubes d'alcool qu'on étend de leur volume d'eau environ. On y ajoute III à IV gouttes d'acide sulfurique, quelques centimètres cubes de permanganate de potasse; puis, lorsque le mélange s'est troublé, après une ou deux minutes, on décolore la liqueur par l'hyposulfite de soude. Si on y introduit alors un peu de fuchsine très étendue, le liquide se colore instantanément en violet, ou au bout de quelques minutes, si la dose de l'alcool était très faible, tandis que l'eau pure traitée dans les mêmes conditions donne un liquide jaune soufre.

La sensibilité de cette réaction est telle qu'elle permet de reconnaître dans l'eau la présence d'une quantité d'alcool vinique moindre que un millième.

— M. DENIGÈS fait une communication sur la préparation des sulfites de zinc, de manganèse et de cadmium.

En étudiant les combinaisons des sulfites avec les amines aromatiques et les bases pyridiques, j'ai obtenu dans certains cas, bien cristallisés et très purs, les sulfites de zinc, de manganèse et de cadmium, par une méthode beaucoup plus simple que celles qui ont été indiquées pour la préparation de ces sels.

On obtient, en effet, généralement ces sulfites en dissolvant dans l'acide sulfureux l'oxyde ou le carbonate du métal correspondant et faisant évaporer ou encore précipitant par l'alcool.

La méthode que j'ai employée consiste à utiliser la double décomposition entre un sulfite alcalin et un sel soluble du métal dont on veut avoir le sulfite, la solution acidulée par l'acide sulfurique; cette double décomposition n'est pas immédiate, mais elle est complète au bout de quelques heures et donne le sulfite parfaitement cristallisé.

Dans cette étude, j'ai été conduit à rectifier la formule du sulfite de cadmium hydraté que Muspratt notait $\text{SO}^3\text{Cd} + 2\text{H}^2\text{O}$.

L'analyse du sel obtenu par la méthode de Muspratt, par celle que je viens d'indiquer et une autre encore, conduit à la formule $(\text{SO}^3\text{Cd})^2 + 3\text{H}^2\text{O}$.

Les résultats analytiques cadrant absolument avec cette dernière formule :

	CALCULÉ POUR (SO ³ Cd) ² +3H ² O	TROUVÉ
H ² O	12,35 p. 100	12,30 p. 100
SO ³	29,23 —	29,28 —
SO ⁴ Cd	74,97 —	94,95 —

le formule de Muspratt exigerait 15,78 p. 100 d'eau.

Séance du 28 juillet 1892. — M. GAYON communique à la Société un travail de M. Roos sur une fermentation mannitique des vins.

M. Roos a rencontré, il y a près de deux ans et demi, quelques vins d'Algérie, plus particulièrement de la province d'Oran, qui présentaient des caractères si anormaux qu'il a été conduit à les étudier attentivement et à noter ses observations. Pendant toute l'année dernière, il n'a pas revu de ces vins; mais, au commencement de cette année, il a observé les mêmes anomalies dans beaucoup des échantillons algériens qu'il a eus entre les mains et a pu, par une étude plus complète, y caractériser et y doser des quantités relativement importantes de mannite.

Les caractères généraux des vins dont il parle sont les suivants :

Aspect généralement peu limpide.

Couleur rouge un peu jaunâtre.

Odeur vineuse peu franche, souvent un peu acétique.

Saveur acide très prononcée.

Alcool faible, de 8 à 11°.

Extrait réduit très élevé, de 35 à 60 grammes par litre.

Matières réductrices souvent assez abondantes, jusqu'à 30 grammes par litre, et non pas comme dans les vins normaux, formés presque exclusivement de lévulose. La dextrose domine le plus souvent.

Cendres très fortes, de 4 à 5^{gr}5, sans sulfates, ni chlorures, ni phosphates ajoutés.

Acidité tout à fait anormale, jusqu'à 15 grammes par litre, calculée en acide sulfurique.

La mannite enfin se trouve en quantité énorme; dans certains d'entre eux, jusqu'à 18 grammes par litre.

En juin 1891, le Dr Carles publiait une étude ⁽¹⁾ dont le résultat était d'envisager la mannite comme la caractéristique des vins de figes. Il rappelle que ce sucre a déjà été signalé comme existant dans quelques vins (de raisin); il a confirmé cette assertion pour les vins de graves, mais les chiffres trouvés ne sont pas de nature à modifier ses conclusions, car il ne s'agit que de décigrammes dans le cas du raisin, et c'est par grammes que l'on compte pour la figue.

L'opinion du Dr Carles a d'ailleurs été contestée.

Quant à M. Roos, il ne pouvait pas admettre que beaucoup de vins étudiés par lui fussent des vins de figes. Il en a vu quelques-uns, sans doute, dans le nombre, pour lesquels il pouvait accepter cette conclusion, mais la majeure partie, tout en fournissant, à l'analyse, des résultats absolument anormaux, avait encore assez des caractères du vin pour faire hésiter.

Le dépôt de l'un de ces vins, examiné au microscope, a été trouvé formé de détritns divers et de nombreux micro-organismes, parmi lesquels deux espèces surtout, un micrococcus très petit, isolé, et des filaments minces, mais atteignant une grande longueur.

M. Roos ne connaissait, en fait de maladie pouvant amener de la mannite dans les vins, que la fermentation visqueuse ou grasse, et il ne l'avait jamais observée sur des vins rouges. Ceux dont il s'agit ne présentent d'ailleurs aucune viscosité; M. Roos était cependant, selon toute probabilité, en présence d'une maladie du même genre, qu'il chercha alors à reproduire.

Il obtint des résultats absolument positifs en cultivant les ferments trouvés dans les vins malades, dans du moût de raisin et dans un mélange de vin ordinaire avec du moût de raisin.

Au bout de trois jours, les liquides de cultures sont déjà entièrement troubles; au microscope, on ne voit alors presque que des microcoques; les filaments n'apparaissent que plus tard, et ils sont aussi abondants au bout d'un mois que dans le vin malade qui a servi de semence.

Les témoins réservés n'ont pas subi la moindre altération.

Douze cultures ont été mises en train le 22 juin dernier; le 25 et les jours suivants, la recherche de la mannite donna des résultats négatifs; on n'en a trouvé qu'à partir du 10 juillet, cela dans tous les tubes; mais depuis cette date elle n'a fait qu'augmenter dans

(1) *Sur la caractéristique du vin de figes. (Journal de ph. et de ch.)*

le liquide. Elle y existe aujourd'hui en quantité que l'on peut estimer supérieure à 20 grammes par litre. M. Roos ne peut pas fixer de chiffre précis, car il n'a pas pu opérer sur un volume de liquide suffisant : il juge simplement par l'abondance et l'aspect des cristaux recueillis sur une lame de verre.

Bien que l'auteur n'ait pas pu, par des analyses comparatives, établir une analogie complète entre ses cultures et les vins malades, il y a cependant un fait indubitable, c'est que le vin qui a servi de semence contenait un ou plusieurs organismes pouvant développer de la mannite dans des liquides provenant exclusivement du raisin frais. Ce sucre ne peut plus, dès lors, être considéré comme la caractéristique des vins de figes.

M. Roos poursuit en ce moment l'étude de cette maladie des vins qui, à sa connaissance, n'a encore été ni décrite ni même signalée. Il pense que plusieurs ferments concourent à donner aux vins mannités les caractères qu'il a signalés au début de cette note. Il cherche actuellement à les séparer et à déterminer leur action spécifique. Les résultats qu'il obtiendra feront ultérieurement l'objet d'une nouvelle note.

— MM. GAYON et DUBOURG, en poursuivant leurs études sur la présence de la dextrine dans le miel, en ont trouvé deux échantillons renfermant des quantités importantes de cette substance, savoir :

Dans un miel suisse	4,32 p. 100
Dans un miel de l'Aisne	7,29 —

La dextrine n'étant pas fermentescible, le sucre réducteur et la saccharose qui l'accompagnent dans le miel disparaissent seuls pendant la fermentation ; aussi est-elle, en général, plus facile à caractériser dans l'hydromel que dans le miel lui-même.

Quand elle est assez abondante dans l'hydromel, on peut la précipiter par un excès d'alcool, la purifier par deux ou trois dissolutions et précipitations successives, et la dessécher finalement dans le vide. La substance ainsi obtenue a exactement le même pouvoir rotatoire que la dextrine préparée par l'action du malt sur l'empois d'amidon.

En chassant l'alcool d'un hydromel dépourvu de matières sucrées par une fermentation complète, on peut faire fermenter, à son tour, la dextrine en ensemençant la liqueur avec le *mucor alternans* étudié, en 1887, par MM. Gayon et Dubourg ; le pouvoir rotatoire

diminue insensiblement jusqu'à zéro et toute la dextrine se transforme en alcool et en acide carbonique.

Par ces divers procédés, MM. Gayon et Dubourg ont trouvé de la dextrine dans tous les hydromels et dans tous les miels qu'ils ont examinés. La présence de cette substance est donc naturelle et n'est point due à l'addition frauduleuse de glucoses commerciaux.

— M. PIONCHON expose à la Société les résultats de ses recherches sur la chaleur spécifique et la chaleur latente de fusion de l'aluminium, résultats publiés cette semaine dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*.

— M. KUNSTLER présente à la Société quelques remarques au sujet de l'influence de la lumière électrique sur les salmonides dans le jeune âge.

La mortalité considérable qui sévit, dans certains cas, sur les alevins de salmonides obtenus par voie de reproduction artificielle est souvent l'un des principaux obstacles auxquels se heurtent, dans la pratique, les efforts du pisciculteur. Aussi, tout progrès dans nos connaissances des causes efficientes de leurs maladies offre-t-il un intérêt pratique que l'on ne saurait méconnaître.

Des cas de mort subite et en masse d'alevins qui, peu de temps avant, se montraient pleins de vie, ont été observés, à diverses reprises, dans certains de mes bassins d'alevinage, sans cause apparente. Cependant, comme ces effets se produisaient toujours dans les mêmes bassins, on pouvait, jusqu'à un certain point, leur attribuer une cause locale, puisque les petits poissons des bassins d'alentour ne montraient rien de semblable.

Une remarque générale pouvait cependant être faite sur ces cas énigmatiques : ils se produisaient après les orages, et surtout les orages précoces du printemps.

Ainsi, dans un cas particulier, remontant au printemps de l'année 1890, j'ai perdu environ deux cents alevins, après un orage d'une violence extrême. A quelques rares exceptions près, tous les habitants du bassin qui les contenait ont trouvé une mort subite, simultanée et, en apparence, peu explicable.

Les bassins dans lesquels ces désastres se produisaient étaient ceux qui se trouvaient le plus exposés à la lumière et le plus dépourvus de retraites obscures. C'était là, du reste, la seule différence appréciable qu'ils présentassent avec les réservoirs environnants, dans lesquels la mortalité était insignifiante. Les garnitures métalliques, le niveau, l'orientation, tout était parfaitement identique.

Étant données les circonstances, ces effets ne m'ont paru pouvoir être attribués qu'à l'action de la lumière électrique, à l'action des éclairs.

Le mode d'action de cette lumière est encore à déterminer d'une manière suffisante. Il est important de savoir si la lumière électrique possède par elle-même une puissance nocive, ou bien si son action est indirecte, soit qu'elle puisse amener la mort par un effet de saisissement, soit qu'elle détermine chez les alevins des bonds désordonnés dans lesquels ils iraient se heurter contre les parois des bassins et se blesser mortellement. L'absence de blessures suffisantes s'élève contre cette opinion.

Dans le cas où ce serait la lumière électrique elle-même qui aurait cette action, il se pourrait aussi que ce fût par ses alternances qu'elle agisse, et peut-être aussi par la nature de ses couleurs constituantes. Des expériences faites soit à l'aide d'un prisme, soit avec tout autre dispositif, seront aptes à trancher ces questions. Dans le cas où les différentes couleurs dissociées auraient une action dissemblable, il pourrait être institué d'autres expériences, par exemple, à la lumière du magnésium.

Quelques recherches déjà commencées nous ont montré, du reste, que la lumière électrique des lampes à arc exerce une influence nuisible sur les jeunes salmonides, et ceci, d'autant plus qu'ils sont moins éloignés de l'époque de leur éclosion. Ceci concorde, en fait, avec l'effet de la lueur des éclairs, qui agissent, eux aussi, surtout à l'époque où les alevins sont très jeunes.

Des constatations qui précèdent, on peut tirer la conclusion, intéressante dans la pratique, que les établissements de pisciculture ne doivent pas être éclairés à la lumière électrique et qu'il est nécessaire de mettre les auges d'élevage à l'abri de la lueur des éclairs.

Ces remarques augmentent d'importance si l'on considère que les pays montagneux, siège ordinaire des établissements de pisciculture, ayant des chutes d'eau à leur disposition, sont généralement éclairés à l'électricité.

Nous nous proposons d'instituer des recherches capables de répondre d'une façon précise aux différentes questions qui se trouvent ainsi soulevées.

LA FONCTION VECTORIELLE

ET

SES APPLICATIONS A LA PHYSIQUE

PAR M. B. ÉLIE

INTRODUCTION

La théorie de la fonction potentielle présente un exemple de ce fait, qu'à l'aide d'un petit nombre de formules et par l'emploi d'opérations toujours les mêmes, des théories très diverses peuvent être exposées d'une façon uniforme. Un nombre restreint de théorèmes abstraits peuvent alors recevoir les interprétations concrètes les plus importantes et les plus variées.

Nous nous proposons, dans ce travail, d'exposer une théorie permettant de simplifier l'étude des phénomènes physiques où entre en première ligne la notion de direction dans l'espace, la notion de vecteur.

La fonction vectorielle paraît appelée à jouer en physique un rôle analogue à celui de la fonction potentielle. Mais il est nécessaire, pour que son emploi devienne général, que les transformations qui s'y présentent à chaque pas, puissent être effectuées à l'aide d'un système simple d'opérations : de là la nécessité de l'introduction de notations et de symboles, dont les propriétés sont exposées dans notre première partie.

L'étude des propriétés des fonctions vectorielles dans le cas des axes rectangulaires est faite longuement dans la première partie. Nous n'avons pas cru devoir abrégé cette exposition, et cela pour deux motifs : d'abord, la plupart des formules auxquelles nous arrivons seront utilisées par la suite ; en

second lieu, nous estimons que des notations usuelles ne doivent pas être présentées sous une forme par trop concise.

Le deuxième chapitre de cette première partie a été réservé aux coordonnées obliques. Jusqu'ici, leur emploi a été très restreint, trop restreint selon nous. Cela est dû probablement à ce que les milieux possédant des axes obliques ont été relativement peu étudiés, et aussi à ce que les formules relatives à ce cas sont naturellement de forme un peu plus compliquée. Déjà en 1853, Rankine avait appelé l'attention des physiciens sur les avantages que présente l'emploi de ces coordonnées. Dans un mémoire sur les constantes d'élasticité publié en 1886 dans les *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, nous avons développé cette idée de Rankine. Cela nous permet ici d'être plus bref et d'arriver plus rapidement aux applications.

Dans un tableau donné à la fin du § 2 du chapitre I^{er} (I^{re} partie), nous avons résumé les principales applications à la physique de la notion de fonction vectorielle. Nous ne pouvions songer à en développer les différentes parties. Nous avons dû nous restreindre, et dans les quatre chapitres de la seconde partie, nous avons montré l'emploi des notations et formules établies précédemment à quelques problèmes particuliers.

En fait, c'est l'étude de ces questions ou des questions de même nature qui nous a conduit à considérer comme nécessaire l'introduction en physique de l'idée de fonction vectorielle, et à essayer de la présenter sous une forme systématique.

Dans un premier chapitre, nous considérons la déformation des milieux et nous nous occupons spécialement de la réduction du nombre des constantes d'élasticité.

Le second chapitre traite de la détermination en grandeur et en direction de l'électricité dégagée par un cristal, lorsqu'il est soumis à un système quelconque de pressions. Les résultats auxquels nous arrivons se prêtent à des vérifications expérimentales faciles à réaliser.

Il n'a été question jusqu'ici, dans les applications précé-

denes, que de la distribution d'un vecteur autour d'un point. Nous abordons dans le chapitre III, avec les tensions électrostatiques, la considération de la distribution d'un vecteur aux divers points de l'espace, ce qui nous permet de déterminer les tensions développées dans un milieu électrique anisotrope.

L'exemple d'une distribution de vecteurs, auxquels nous avons donné le nom de vecteurs gauches, dans la première partie, se présente dans le quatrième chapitre. Ce dernier chapitre est consacré aux phénomènes vibratoires auxquels on attribue la lumière. Les équations différentielles dont ils dépendent peuvent se déduire soit des formules usitées en électromagnétisme, soit de celles employées en élasticité, mais dans ce cas, à la condition d'imaginer un milieu doué de propriétés spéciales. L'emploi des coordonnées obliques nous conduit rapidement à la détermination de la surface des ondes électromagnétiques que M. Heaviside avait obtenue le premier, et à laquelle les expériences de M. Hertz ont donné une importance nouvelle.

On aura une idée plus précise de l'ensemble du travail en jetant un coup d'œil sur la suite des différents paragraphes qu'il contient.

PREMIÈRE PARTIE

Propriétés des fonctions vectorielles linéaires.

CH. I. — Fonctions vectorielles relatives à des axes rectangulaires.

- § 1. — Scalaires et vecteurs.
- § 2. — Fonctions vectorielles linéaires. Notations.
- § 3. — Fonction orthogonale. Formules de Rodrigues.
- § 4. — Quadriques et ellipsoïdes. Surface des ondes.
- § 5. — Décomposition en somme. Déformation générale.
- § 6. — Changement d'axes de coordonnées. Fonctions sextomômes.
- § 7. — Invariants. Cubiques des surfaces.
- § 8. — Décomposition en produit. Cas limites.
- § 9. — Théorèmes généraux sur le calcul symbolique.

CH. II. — Fonctions vectorielles relatives à des axes obliques.

- § 1. — Relations entre les coefficients. Contraordonnées.
- § 2. — Changement d'axes. Rotations. Invariants.
- § 3. — Formes canoniques.

DEUXIÈME PARTIE

Applications.

CH. I. — Énergie de déformation. Élasticité.

- § 1. — État actuel de la théorie.
- § 2. — Symétrie rectangle.
- § 3. — Déformations et pressions dans les milieux à symétrie oblique.
- § 4. — Énergie élastique dans les milieux à symétrie oblique. Discussion.

CH. II. — Piézoélectricité et pyroélectricité.

- § 1. — Hypothèse et classification qui en résulte pour les cristaux piézoélectriques.
- § 2. — Fonction vectorielle liant le déplacement électrique aux tensions.
- § 3. — Application de la méthode.
- § 4. — Phénomènes de réciprocité.
- § 5. — Pyroélectricité.

CH. III. — Surfaces équipotentielles et tensions électrostatiques dans les milieux anisotropes.

- § 1. — Généralisation des vecteurs solénoïdaux et lamellaires.
- § 2. — Lignes de force dans les milieux anisotropes.
- § 3. — Définitions des déplacements électriques.
- § 4. — Tensions électrostatiques dans un diélectrique anisotrope.

CH. IV. — Ondes électromagnétiques dans les milieux anisotropes.

- § 1. — Énergies potentielle et cinétique.
 - § 2 et 3. — Équations différentielles du mouvement.
 - § 4. — Surface des vitesses.
 - § 5. — Surface des ondes.
 - § 6. — Polarisation rotatoire.
 - § 7. — Examen d'un cas particulier.
-

PREMIÈRE PARTIE

PROPRIÉTÉS DES FONCTIONS VECTORIELLES LINÉAIRES

CHAPITRE I

Fonctions rapportées à des axes rectangles.

§ 1. — *Scalars et vecteurs.*

Certaines grandeurs physiques, telles que la densité, la fonction potentielle, la température, ne comportent dans leur définition aucune idée de direction dans l'espace. Elles sont déterminées en un point par un nombre φ qui leur sert de mesure, et en tout point par une relation unique,

$$\varphi(x_1, x_2, x_3, \varphi) = 0,$$

entre φ et les coordonnées du point considéré. Ces grandeurs non directives sont dites scalaires.

A d'autres grandeurs, telles que la vitesse, la force électromotrice, le flux calorifique, s'attache, au contraire, l'idée de direction. Elles sont alors déterminées en chaque point par la longueur et la direction d'un segment de droite porté à partir du point où on les considère, et, pour les définir analytiquement en tout point, il faudra donner trois relations entre les projections du segment qui les représente et les coordonnées du point. Les grandeurs de cette catégorie sont appelées des vecteurs.

Il peut arriver qu'en un point une grandeur physique de nature vectorielle dépende de la valeur d'une autre grandeur aussi de nature vectorielle. Cette dépendance est exprimée analytiquement par trois relations entre les trois projections de chacun des deux vecteurs.

J'adopterai désormais la notation à indices et désignerai par $w_1, w_2, w_3; v_1, v_2, v_3$ les projections des vecteurs. Ces projections sont alors liées par trois équations de la forme

$$\varphi(w_1, w_2, w_3, v_1, v_2, v_3) = 0.$$

Supposons maintenant que dans les développements, par la série de Taylor, de w_{123} on ne conserve que les termes du premier degré en v_{123} ; les équations précédentes deviennent très simples. C'est leur étude qui va faire l'objet de notre première partie.

§ 2. — *Fonction vectorielle linéaire* ⁽¹⁾. *Notations.*

Lorsque les projections d'un vecteur w sont des fonctions linéaires de ceux d'un autre v , c'est-à-dire lorsque l'on a

$$(1) \quad \begin{cases} w_1 = b_{11}v_1 + b_{12}v_2 + b_{13}v_3, \\ w_2 = b_{21}v_1 + b_{22}v_2 + b_{23}v_3, \\ w_3 = b_{31}v_1 + b_{32}v_2 + b_{33}v_3, \end{cases}$$

je dirai que le vecteur w est une fonction vectorielle linéaire de v , et je remplacerai ces trois équations par des symboles plus simples; j'écrirai par exemple :

$$w_{123} = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} v_{123},$$

lorsqu'il y aura lieu de mettre les coefficients en évidence;

$$w = |b|v,$$

dans le cas contraire.

De cette fonction, que j'appellerai directe, on déduit deux autres :

⁽¹⁾ C'est Hamilton qui, le premier, a introduit cette dénomination de fonction vectorielle linéaire. Le traité élémentaire des quaternions de M. Tait contient les énoncés de théorèmes relatifs à cette fonction.

Sir W. Thomson et M. Tait l'ont utilisée dans le premier volume de leur ouvrage : *Natural Philosophy*, à propos de questions de cinématique.

L'une, dite inverse, résulte de la résolution des équations (1) par rapport à v_{123} . Je l'écrirai

$$v = |b|^{-1} w,$$

ou explicitement, en représentant par D_b le déterminant formé avec le coefficient b ,

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} D_b v_{123} = \left| \begin{array}{ccc} b_{22} b_{33} - b_{23} b_{32} & b_{13} b_{32} - b_{12} b_{33} & b_{12} b_{23} - b_{13} b_{22} \\ b_{23} b_{31} - b_{21} b_{33} & b_{33} b_{11} - b_{31} b_{13} & b_{21} b_{13} - b_{23} b_{11} \\ b_{32} b_{21} - b_{31} b_{22} & b_{31} b_{12} - b_{32} b_{11} & b_{11} b_{22} - b_{12} b_{21} \end{array} \right| w_{123}. \end{array} \right.$$

Je désignerai par b^{-1} les coefficients de la nouvelle fonction, c'est-à-dire les différences inscrites divisées par le déterminant D_b . J'appellerai ces nouveaux coefficients les inverses des b . On aura donc

$$|b|^{-1} = |b^{-1}|.$$

L'autre fonction, dite *transverse* (ou conjuguée), sera représentée par $\backslash b|$ et se déduira de la fonction directe en renversant ses coefficients relativement à la diagonale du déterminant ou, ce qui revient au même, en permutant les indices.

Il y a aussi lieu d'adopter des dénominations et des symboles pour les cas où les coefficients sont soumis à certaines conditions.

Ainsi, le déterminant D_b peut être symétrique; sa fonction est dite alors *symétrique* ⁽¹⁾ (ou autotransverse ou autoconjuguée) et s'écrira $\backslash b|$.

Si les coefficients de la diagonale sont nuls et les autres égaux et de signes contraires deux à deux, c'est-à-dire si

$$b_{33} = -b_{32}, \quad b_{31} = -b_{13}, \quad b_{12} = -b_{21},$$

la fonction est dite gauche et s'écrit : $\backslash b|$.

Si les coefficients satisfont aux mêmes relations que les neuf cosinus des angles de deux systèmes d'axes rectangulaires, la fonction est dite orthogonale et représentée par $[b]$.

Enfin, nous verrons que par des changements d'axes on

(1) V. Tait, *Quaternions*.

peut transformer une fonction symétrique en une autre ne renfermant que les termes de la diagonale, et la fonction générale en une autre où les coefficients vérifient les relations écrites à propos de la définition des fonctions gauches. Ces formes, dites canoniques, s'écriront $\backslash \tilde{b} /$ et $|\tilde{b}|$.

En résumé, les huit types de fonctions à distinguer sont les suivants :

$ b $	fonction directe générale,
$ b ^{-1}$	— inverse,
$\backslash b $	— transverse,
$\backslash b /$	— symétrique,
$\backslash \tilde{b} /$	— gauche,
$[b]$	— orthogonale,
$\backslash \tilde{\tilde{b}} /$	— symétrique canonique,
$ \tilde{b} $	— générale canonique.

De ces définitions, on peut tirer immédiatement quelques conséquences :

Les équations (2) montrent que, si une fonction est symétrique, son inverse l'est aussi ;

Les inverses $|b|^{-1}$ et $\backslash b|^{-1}$ d'une fonction et de sa transverse sont transverses l'une de l'autre ; ou encore, l'inverse d'une fonction transverse est égale à la transverse de son inverse. On voit par là que l'on pourra faire porter le signe \backslash de la *transversion*, soit sur les coefficients, soit sur la fonction elle-même, absolument comme le signe -1 de l'inversion.

L'addition des vecteurs est commutative. La somme d'une fonction et de sa transverse

$$|b| + \backslash b|$$

est une fonction symétrique.

Leur différence : $|b| - \backslash b|$ est une fonction gauche.

Si on élimine v, u, \dots , entre les fonctions

$$w = |b|v, \quad v = |c|u, \quad \dots, \quad u = |d|t,$$

le résultat

$$w = |b| |c| \dots |d| t$$

sera appelé le produit des fonctions $|b|$, $|c|$, ..., $|d|$. Remarquons dès maintenant que, des équations

$$w = |b| v, \quad v = |b|^{-1} w,$$

on déduit

$$w = |b| |b|^{-1} w;$$

d'où

$$|b| |b|^{-1} = 1.$$

Je désignerai par une grande lettre affectée des indices 1, 2, 3 et accentuée ou non, les vecteurs dont les constituants sont les termes des rangées verticales ou horizontales du déterminant d'une fonction. Si l'on considère deux fonctions $|b|$ et $|c|$, on pourra donc former les tableaux suivants :

$$\begin{array}{ccc} B'_1 & B'_2 & B'_3, \\ B_1 & b_{11} & b_{12} & b_{13}, \\ B_2 & b_{21} & b_{22} & b_{23}, \\ B_3 & b_{31} & b_{32} & b_{33}, \end{array} \quad \begin{array}{ccc} C'_1 & C'_2 & C'_3, \\ C_1 & c_{11} & c_{12} & c_{13}, \\ C_2 & c_{21} & c_{22} & c_{23}, \\ C_3 & c_{31} & c_{32} & c_{33}. \end{array}$$

Les valeurs explicites des termes du produit $|b| |c|$ seront alors

$$(3) \left\{ \begin{array}{lll} b_{11}c_{11} + b_{12}c_{21} + b_{13}c_{31} & b_{11}c_{12} + b_{12}c_{22} + b_{13}c_{32} & b_{11}c_{13} + b_{12}c_{23} + b_{13}c_{33} \\ b_{21}c_{11} + b_{22}c_{21} + b_{23}c_{31} & b_{21}c_{12} + b_{22}c_{22} + b_{23}c_{32} & b_{21}c_{13} + b_{22}c_{23} + b_{23}c_{33} \\ b_{31}c_{11} + b_{32}c_{21} + b_{33}c_{31} & b_{31}c_{12} + b_{32}c_{22} + b_{33}c_{32} & b_{31}c_{13} + b_{32}c_{23} + b_{33}c_{33} \end{array} \right.$$

ou encore ⁽¹⁾

$$\begin{array}{lll} \mathfrak{S} B_1 C'_1 & \mathfrak{S} B_1 C'_2 & \mathfrak{S} B_1 C'_3 \\ \mathfrak{S} B_2 C'_1 & \mathfrak{S} B_2 C'_2 & \mathfrak{S} B_2 C'_3 \\ \mathfrak{S} B_3 C'_1 & \mathfrak{S} B_3 C'_2 & \mathfrak{S} B_3 C'_3. \end{array}$$

Il en résulte que, si les fonctions $|b|$ et $|c|$ sont transverses l'une de l'autre, c'est-à-dire si

$$C'_1 = B_1, \quad C'_2 = B_2, \quad C'_3 = B_3,$$

les fonctions $|b| \backslash b|$ et $\backslash b| |b|$ sont symétriques sans être

(1) Nous empruntons à la théorie des quaternions quelques dénominations et quelques symboles abrégatifs : nous posons

$$\begin{array}{l} X_1 y_1 + X_2 y_2 + X_3 y_3 = \mathfrak{S} X y \\ \sqrt{X_1^2 + X_2^2 + X_3^2} = \mathfrak{Q} X. \end{array}$$

\mathfrak{S} et \mathfrak{Q} sont respectivement le scalaire et le tenseur de Hamilton.

égales entre elles. Cela n'aurait lieu que si la fonction $|b|$ était symétrique. Il est facile de vérifier les identités suivantes, qui seront utiles par la suite :

$$(4) \quad \begin{cases} D_i^2 \mathfrak{S} B_1^{-1} B_1^{-1} = \mathfrak{S} B_2^2 \mathfrak{S} B_3^2 - [\mathfrak{S} B_2^2 B_3^2]^2, \\ D_i^2 \mathfrak{S} B_2^{-1} B_3^{-1} = \mathfrak{S} B_1^2 B_2^2 \mathfrak{S} B_1^2 B_3^2 - \mathfrak{S} B_1^2 \mathfrak{S} B_2^2 B_3^2. \end{cases}$$

Si les scalaires formées avec deux colonnes verticales d'une fonction sont nulles, il en est par conséquent de même des scalaires formées avec les lignes horizontales de son inverse.

Il ne m'a pas paru nécessaire de développer les calculs en supposant quelconque le nombre des variables. Les formules auraient été tout aussi symétriques et n'auraient pas occupé une place bien plus grande; mais, il n'aurait pas été possible de les donner sous une forme plus explicite, sous une forme pratique. Les développements n'auraient pas pu être effectués et ils ne sont utiles pour nous que dans le cas de trois variables et parfois seulement de six ou de neuf variables.

Relativement à ces derniers cas, les pages suivantes et notre travail sur l'élasticité, paru dans les *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, contiennent tout ce dont nous avons besoin. Nous avons voulu nous borner à ce qui est absolument indispensable au physicien. S'il s'était agi de considérations mathématiques pures, nous accordons qu'il aurait été préférable de traiter la question à un point de vue plus général. Nous n'avons point à le faire ici.

Toutes les définitions et les notations précédentes, ainsi que les conséquences qui en découlent, ont été données dans le cas d'une fonction à trois variables; mais elles s'appliquent au cas d'un nombre quelconque de variables, et en particulier de six ou neuf quantités, fonctions linéaires de six ou neuf autres.

Il ne sera pas inutile de montrer dès à présent l'usage des fonctions vectorielles. Je laisserai de côté leurs applications à la géométrie, telles que les formules de transformation de coordonnées ainsi que celles qui relient les coefficients d'une même quadrique rapportée à deux systèmes d'axes, pour me

limiter exclusivement à celles relatives à la physique. Je donne dans le tableau suivant l'énoncé des principaux phénomènes physiques pour lesquels la fonction vectorielle peut être utilisée, en indiquant pour chaque phénomène la signification des vecteurs v et w et des constantes b .

Il peut paraître, au premier abord, assez étrange de voir dans un même tableau et comme applications d'une même théorie, des phénomènes aussi distincts que la chaleur, l'électricité, la lumière et le magnétisme.

Ce n'est pas que par l'emploi des fonctions vectorielles, nous soyons conduits à assimiler ces phénomènes ou à les identifier. Les fonctions vectorielles se présentent simplement comme un instrument puissant avec lequel nous pouvons essayer de pénétrer dans la nature de chacun de ces phénomènes. Les fonctions vectorielles nous permettent de raisonner d'une façon uniforme dans des cas qui, en fait, peuvent être de nature essentiellement différente. L'ensemble des applications où il y a lieu d'employer cet instrument semble indiquer toute son importance.

NATURE DU PHÉNOMÈNE	SIGNIFICATION DU VECTEUR v	SIGNIFICATION DU VECTEUR w	SIGNIFICATION DES COEFFICIENTS b
Fonctions générales : b (trinômes).			
Élasticité,	Distance de deux points voisins : dx ,	Déplacement relatif de ces points : du ,	Déformations : $\frac{du}{dx}$.
Hydrodynamique,	Vitesse en un point : \vec{u} ,	Accélération en ce point : \vec{a} ,	Vitesse des déformations : $\frac{d\vec{u}}{dx}$.
Électrodynamique,	Force électromotrice,	Intensité du courant,	Coefficients de conductibilité.
Chaleur,	Variation de la température : $\frac{dT}{dx}$,	Flux calorifique,	Id.
<p>Dans les deux derniers cas, les inverses de b sont les résistances.</p>			

Fonctions symétriques : $|b|$.

Élasticité,	Normale à un élément,	Pression sur cet élément,	Composantes des pressions sur 3 éléments rectangles.
Électrostatique,	Force électrostatique,	Déplacement électrique,	Constantes diélectriques.
Magnétisme,	Force magnétique,	Induction magnétique,	Coefficients de perméabilité.
Chaleur,	Vecteur d'un point,	Vecteur de ce point après dilatation,	Coefficients de dilatation.
Lumière, (théorie de Fresnel)	Déplacement de l'éther,	Force correspondante,	Constantes d'élasticité de l'éther.
Thermoélectricité.	Flux de chaleur,	Déplacement électrique.	Coefficients thermoélectriques.

Fonction gauches : $|\bar{b}|$.

Électromagnétisme,	Intensité d'un courant,	Force pondéromotrice d'Ampère,	Composantes de la directrice d'Ampère.
Id.	Vitesse d'un point du conducteur,	Force électromotrice d'induction,	Id.

Fonction sextinômes : $|b|_r$.

Élasticité,	Déformations $\frac{du}{dx}$ dans un système d'axes,	Déformations dans un autre système,	Fonctions des cosinus des axes.
Id.	Pressions X_{11} ...,	Pressions dans un autre système,	Id.
Id.	Déformations dues à des pressions,	Pressions correspondantes,	Coefficients d'élasticité.
Piézoélectricité,	Pressions dues à l'électrisation,	Déplacement électrique,	Coefficients piézoélectriques.

§ 3. — *Fonction orthogonale. — Formules de Rodrigues.*

L'étude de ces types de fonction n'est autre que celle bien connue des équations reliant les coordonnées d'un point relatives à deux systèmes d'axes rectangulaires. Si on pose

$$w_{123} = \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{vmatrix} v_{123}$$

ou

$$w = [p] v,$$

on a, par définition, les douze relations

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} p_1^2 &= \mathfrak{S} p_2^2 = \mathfrak{S} p_3^2 = 1, & \mathfrak{S} p_2 p_3 &= \mathfrak{S} p_3 p_1 = \mathfrak{S} p_1 p_2 = 0, \\ \mathfrak{S} p_1' &= \dots\dots\dots = 1, & \mathfrak{S} p_2' p_3' &\dots\dots\dots = 0. \end{aligned}$$

Il en résulte que le déterminant $D_p = 1$, que ses mineurs sont égaux aux termes qui leur correspondent, que l'inverse de $[p]$ est le même que son transverse, c'est-à-dire que $[p]^{-1} = \backslash p]$.

Les p sont des fonctions de trois variables pour lesquelles on peut adopter, soit les angles d'Euler, soit ceux de Rodrigues. En employant ces derniers, on est amené à considérer v et w non plus comme un même vecteur rapporté à deux systèmes d'axes, mais à regarder le vecteur w comme résultant de la rotation du vecteur v d'un angle donné autour d'un axe donné.

Comme j'utiliserai par la suite cette manière de voir, je développe les formules de Rodrigues. Elles résultent de ce qu'une fonction vectorielle orthogonale peut se mettre sous la forme

$$(5) \quad \begin{aligned} w &= |a| v \\ \left\{ \begin{aligned} a_{11} &= f_1^2 (1 - \cos \theta) + \cos \theta \\ a_{12} &= f_2 f_1 (1 - \cos \theta) + f_3 \sin \theta \\ a_{13} &= f_3 f_1 (1 - \cos \theta) - f_2 \sin \theta \\ a_{21} &= f_1 f_2 (1 - \cos \theta) - f_3 \sin \theta \\ a_{22} &= f_2^2 (1 - \cos \theta) + \cos \theta \\ a_{23} &= f_3 f_2 (1 - \cos \theta) + f_1 \sin \theta \\ a_{31} &= f_1 f_3 (1 - \cos \theta) + f_2 \sin \theta \\ a_{32} &= f_2 f_3 (1 - \cos \theta) - f_1 \sin \theta \\ a_{33} &= f_3^2 (1 - \cos \theta) + \cos \theta \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

f_{123} étant les composantes d'un vecteur unitaire. Ses coefficients satisfont, en effet, aux relations qui définissent une fonction orthogonale. Le vecteur f est l'axe de rotation, car les coordonnées d'un de ses points sont les mêmes dans les deux systèmes d'axes v et w ; autrement dit, ces équations sont satisfaites pour des valeurs de w_{123} et v_{123} proportionnelles à f_{123} . Enfin, si cet axe se confond avec celui des v , auquel cas $f_1 = f_2 = 0, f_3 = 1$, on voit que θ est l'angle dont il faut faire tourner $0w$ pour l'amener sur $0v_1$. Pour des valeurs constantes de f_{123} et θ , la fonction exprime donc que les vecteurs w ont tourné d'un angle θ autour de l'axe f , pour venir se confondre avec les vecteurs v .

On obtient la fonction inverse en changeant le signe de θ . Cette dernière exprime que l'on peut amener les axes v sur les axes w , à l'aide de la rotation θ autour de l'axe f .

§ 4. — Quadriques et ellipsoïdes. — Surface des ondes.

Si les vecteurs v et w représentent, au point de vue concret, respectivement un agent et l'effet qu'il produit, j'appellerai énergie du phénomène le produit de ces vecteurs par le cosinus de leur angle, produit qui peut se représenter par

$$Q_{12}, \quad r_1 w_1 + r_2 w_2 + r_3 w_3 = \mathfrak{S} v w = \mathfrak{S} v | b' v,$$

ou, explicitement, par

$$b_{11} r_1^2 + b_{22} r_2^2 + b_{33} r_3^2 + (b_{32} + b_{23}) r_2 r_3 + (b_{13} + b_{31}) r_3 r_1 + (b_{21} + b_{12}) r_1 r_2.$$

Lorsque l'on considère v_{123} comme les coordonnées d'un point, cette quantité, égale à une constante que je prendrai égale à l'unité, représente une surface qui n'est pas nécessairement fermée et que j'appellerai quadrique inverse. Les carrés de ses rayons vecteurs sont les inverses de la projection de w sur v .

Le lieu des projections des extrémités de v sur w s'obtiendra en remplaçant dans l'équation précédente les b par leurs inverses b^{-1} , et sera la quadrique directe Q_d .

La considération de la fonction transverse donne les mêmes quadriques.

Remarquons de plus que

$\mathfrak{S} v | b | v = 1$ est la quadrique inverse de $|b|$ et $\backslash b |$
et la quadrique directe de $|b|^{-1}$;

$\mathfrak{S} v | b | w = 1$ est la quadrique inverse de $|b|^{-1}$ et $\backslash b |^{-1}$
et la quadrique directe de $|b|$.

On obtient une autre surface en cherchant le lieu de l'extrémité du vecteur v , lorsque l'extrémité de w décrit une sphère de rayon unité, c'est-à-dire lorsque l'on a

$$E_i, \quad w_1^2 + w_2^2 + w_3^2 = (\mathfrak{T} w)^2 = 1,$$

ou

$$v_1^2 \mathfrak{S} B_1'^2 + v_2^2 \mathfrak{S} B_2'^2 + v_3^2 \mathfrak{S} B_3'^2 \\ + 2v_2 v_3 \mathfrak{S} B_2' B_3' + 2v_3 v_1 \mathfrak{S} B_3' B_1' + 2v_1 v_2 \mathfrak{S} B_1' B_2' = \mathfrak{S} v | B' | v = 1,$$

en posant, d'après les conventions des § 1 et § 2,

$$(6) \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{S} B_1'^2 = b_{11}^2 + b_{21}^2 + b_{31}^2, \quad \mathfrak{S} B_2' B_3' = b_{12} b_{13} + b_{22} b_{23} + b_{32} b_{33}, \\ \mathfrak{S} B_2'^2 = b_{12}^2 + b_{22}^2 + b_{32}^2, \quad \mathfrak{S} B_3' B_1' = b_{13} b_{11} + b_{23} b_{21} + b_{33} b_{31}, \\ \mathfrak{S} B_3'^2 = b_{13}^2 + b_{23}^2 + b_{33}^2, \quad \mathfrak{S} B_1' B_2' = b_{11} b_{12} + b_{21} b_{22} + b_{31} b_{32}. \end{array} \right.$$

Cette surface est un ellipsoïde que j'appellerai ellipsoïde inverse. Comme d'après les formules (3) ses coefficients sont les mêmes que ceux de l'ellipsoïde inverse de la fonction $|b| \backslash b |$, son équation peut encore s'écrire

$$E_i, \quad \mathfrak{S} v | b | \backslash b | v = 1.$$

On appellera ellipsoïde direct de $|b|$ le lieu de l'extrémité du vecteur w , lorsque l'extrémité du vecteur v décrit une sphère de rayon unité. Il suffira de changer b en b^{-1} dans les équations précédentes, ce qui donne, pour équation de cet ellipsoïde,

$$E_d, \quad \mathfrak{S} v | b |^{-1} \backslash b |^{-1} v = 1.$$

Les ellipsoïdes de la fonction transverse de $|b|$ s'obtiendront en permutant les indices des b dans les équations précédentes,

ce qui transforme les B' en B et conduit, pour l'ellipsoïde inverse, à

$$\mathfrak{S}v|B|v = \mathfrak{S}v|b||b|v = 1,$$

et pour l'ellipsoïde direct, à

$$\mathfrak{S}v|b|^{-1}|b|^{-1}v = 1.$$

Remarquons encore que

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}v|b||b|v = 1 & \text{ est l'ellipsoïde inverse de } |b| \\ & \text{ et l'ellipsoïde direct de } |b|^{-1}, \\ \mathfrak{S}r|b|^{-1}|b|^{-1} = 1 & \text{ est l'ellipsoïde direct de } |b| \\ & \text{ et l'ellipsoïde inverse de } |b|^{-1}. \end{aligned}$$

De même

$$\begin{aligned} \mathfrak{S}r|b||b| & \text{ est l'ellipsoïde inverse de } |b| \\ & \text{ et l'ellipsoïde direct de } |b|^{-1}. \end{aligned}$$

Nous verrons plus tard que les ellipsoïdes inverses de ces fonctions ne diffèrent que par leur orientation, et qu'il en est de même des ellipsoïdes directs.

Lorsque la fonction est symétrique, c'est-à-dire lorsque $b_{11} = b_{22}, \dots$, on peut, par un changement d'axes, faire disparaître les doubles produits de la quadrique inverse et mettre la fonction vectorielle sous la forme canonique

$$(7) \quad w_1 = b_1 r_1, \quad w_2 = b_2 v_2, \quad w_3 = b_3 v_3 \quad \text{ou} \quad w = \sqrt{b}/r.$$

Les quadriques inverses et directes deviennent alors

$$(8) \quad Q_i, \quad b_1 r_1^2 + b_2 v_2^2 + b_3 v_3^2 = 1, \quad \frac{r_1^2}{b_1} + \frac{v_2^2}{b_2} + \frac{v_3^2}{b_3} = 1, \quad Q_d,$$

et les ellipsoïdes,

$$(8') \quad E_i, \quad b_1^2 r_1^2 + b_2^2 v_2^2 + b_3^2 v_3^2 = 1, \quad \frac{r_1^2}{b_1^2} + \frac{v_2^2}{b_2^2} + \frac{v_3^2}{b_3^2} = 1 \quad E_d.$$

Ces derniers sont polaires réciproques par rapport à la sphère de rayon unité; il en est de même des quadriques, et les axes des uns sont les carrés de ceux des autres. Il en

résulte entre les rayons vecteurs des relations simples que je vais indiquer.

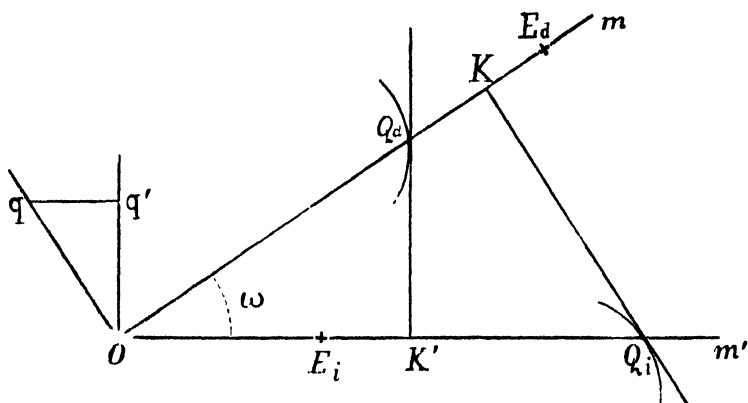


FIG. 1.

A la direction dont les cosinus directeurs sont m_{123} , correspond dans l'ellipsoïde E_d la direction conjuguée $(b^2 m)_{123} = m'_{123}$, et à cette dernière correspond dans l'ellipsoïde Q_i la direction $\left(\frac{m'}{b^2}\right)_{123} = m_{123}$.

Soient : $\omega = \overline{mOm'}$ l'angle de ces directions ;

Q_i, Q_d, E_i, E_d leurs points de rencontre avec les quadriques et les ellipsoïdes ;

K et K' leurs intersections avec les plans tangents en Q_i et Q_d , plans perpendiculaires au plan de la figure ;

$R X_{123}, r x_{123}, \rho \xi_{123}$ les rayons vecteurs de E_d, Q_d et K et leurs coordonnées pour une direction m ;

$R' X'_{123}, r' x'_{123}, \rho' \xi'_{123}$, ceux de E_i, Q_i et K' sur la direction m' .

On a symboliquement pour les coordonnées des divers points :

$$\begin{aligned} K, \quad \xi &= m \rho, \quad Q_d, \quad x = m r, \quad E_d, \quad X = m R = b m', \\ K', \quad \xi' &= m' \rho', \quad Q_i, \quad x' = m' r', \quad E_i, \quad X' = m' R' = \frac{m}{b}, \end{aligned}$$

les secondes valeurs des X se déduisant des équations (7) lorsque le vecteur v ou w est égal à l'unité.

Les définitions précédentes fournissent de plus :

$$\begin{aligned}\cos w &= m_1 m'_1 + m_2 m'_2 + m_3 m'_3 = \mathfrak{S} m m', \\ \cos w &= m_1 \frac{X_1}{b_1} + m_2 \frac{X_2}{b_2} + m_3 \frac{X_3}{b_3} = \left(\frac{m_1^2}{b_1} + \frac{m_2^2}{b_2} + \frac{m_3^2}{b_3} \right) R = \frac{R}{r^2}, \\ \cos w &= b_1 X'_1 m'_1 + b_2 X'_2 m'_2 + b_3 X'_3 m'_3 \\ &= (b_1 m'^2_1 + b_2 m'^2_2 + b_3 m'^2_3) R' = \frac{R}{r'^2}.\end{aligned}$$

Les triangles semblables nous donnent

$$\cos w : \frac{r'}{r} = \frac{r}{r'};$$

et enfin, la réciprocité de Q , et Q' ,

$$r \varphi = 1, \quad r' \varphi' = 1.$$

L'élimination de φ et φ' entre ces relations conduit à

$$r' = r R, \quad r = r' R, \quad R R' = 1, \quad r r' \cos w = 1.$$

Ces relations permettent d'arriver rapidement à une surface des ondes si on leur adjoint les hypothèses suivantes, correspondant aux hypothèses admises par Fresnel dans la théorie de la lumière :

1° Un déplacement du vecteur v égal à l'unité dans la direction m' met en jeu une force fonction vectorielle du déplacement et dont les composantes sont, par conséquent,

$$X_{123} = (b m)_{123}.$$

2° La projection $\sqrt{b_1 m'^2_1 + b_2 m'^2_2 + b_3 m'^2_3}$ ou $\mathfrak{S} X m'$ de cette force sur m' est seule efficace pour propager une onde plane, dont la normale Oq' est perpendiculaire à OK' .

3° De même que dans la théorie de l'élasticité des corps pondérables, la vitesse de propagation est la racine carrée de la force efficace dont la valeur est

$$\mathfrak{S} X m' = \sqrt{\frac{\cos w}{R}} = \sqrt{R \cos w} = OK'.$$

Si $Oq' = OK'$, le lieu des extrémités de q' , lorsque la direction m' varie, s'appelle surface des vitesses. Soient q'_{123}

les cosinus directeurs de Oq' , ρ' son rayon vecteur; Oq' étant perpendiculaire à OK' et parallèle à $K'Q_d$, nous avons

$$q'_1 m'_1 + q'_2 m'_2 + q'_3 m'_3 \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S} m' q' = 0, \\ \xi'_1 - x'_1 : \xi'_2 - x'_2 : \xi'_3 - x'_3 = q'_1 : q'_2 : q'_3.$$

D'autre part, en supprimant les indices 1, 2, 3,

$$x = X \frac{r}{R} = r' X = r' b m' = \frac{b m'}{\rho'}.$$

L'élimination de m' entre ces équations donne pour équation de la surface des vitesses en coordonnées polaires :

$$(9) \quad \frac{q_1'^2}{\rho'^2 - b_1} + \frac{q_2'^2}{\rho'^2 - b_2} + \frac{q_3'^2}{\rho'^2 - b_3} = 0.$$

La surface des ondes est l'enveloppe des plans des ondes, c'est-à-dire du plan normal à la figure et passant par qq' . On sait que le point de contact du plan qq' avec son enveloppe est le sommet q d'un triangle qOq' semblable au triangle Q_dOK' .

Soient q_{133} les cosinus directeurs de Oq , r ou $\frac{1}{\rho}$ son rayon vecteur égal à OQ_d ; nous avons, comme précédemment,

$$\mathfrak{S} m q = 0, \\ \xi_1 - x'_1 : \xi_2 - x'_2 : \xi_3 - x'_3 = q_1 : q_2 : q_3, \\ x' = X' \frac{r'}{R'} = r X' = r \frac{m}{b};$$

d'où

$$(9') \quad \frac{\frac{q_1^2}{r^2} - \frac{1}{b_1}}{\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b_1}} + \frac{\frac{q_2^2}{r^2} - \frac{1}{b_2}}{\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b_2}} + \frac{\frac{q_3^2}{r^2} - \frac{1}{b_3}}{\frac{1}{r^2} - \frac{1}{b_3}} = 0,$$

équation de la surface des ondes.

Dans la seconde partie, nous aurons à étudier une surface des ondes plus générale déduite de la théorie électromagnétique de la lumière.

§ 5. — *Décomposition d'une fonction vectorielle en une somme de deux autres, l'une symétrique, l'autre gauche. — Déformations.*

La décomposition en somme résulte simplement de ce

que l'on peut mettre la fonction vectorielle (1) sous la forme suivante :

$$(10) \quad w_{123} = \begin{vmatrix} b_{11} & \frac{b_{21}+b_{12}}{2} & \frac{b_{13}+b_{31}}{2} \\ \frac{b_{21}+b_{12}}{2} & b_{22} & \frac{b_{32}+b_{23}}{2} \\ \frac{b_{13}+b_{31}}{2} & \frac{b_{32}+b_{23}}{2} & b_{33} \end{vmatrix} v_{123} + \begin{vmatrix} 0 & -\frac{b_{21}-b_{12}}{2} & \frac{b_{13}-b_{31}}{2} \\ \frac{b_{21}-b_{12}}{2} & 0 & -\frac{b_{32}-b_{23}}{2} \\ -\frac{b_{13}-b_{31}}{2} & \frac{b_{32}-b_{23}}{2} & 0 \end{vmatrix} v_{123},$$

ou

$$w = \frac{|b| + |b|}{2} + \frac{|b| - |b|}{2}.$$

La première partie de cette somme est une fonction symétrique et représente un vecteur dont la direction est conjuguée du vecteur v relativement à la quadrique inverse : $\mathfrak{S} v |b| v = 1$. Quant à sa grandeur, c'est l'inverse de la normale abaissée de l'origine sur le plan tangent au point V à une quadrique semblable à la précédente et passant par l'extrémité V du vecteur v . A l'aide d'un changement d'axes, annulons les coefficients $b_{21} + b_{12}$ des doubles produits de la quadrique; la fonction vectorielle se ramène à sa forme canonique

$$w_{123} = (bv)_{123}.$$

Ces équations expriment que tous les points d'une sphère de rayon unité sont venus se placer sur l'ellipsoïde

$$\frac{r_1^2}{b_1^2} + \frac{r_2^2}{b_2^2} + \frac{r_3^2}{b_3^2} = 1.$$

Les points du milieu ont donc été soumis à une triple extension de valeur b_{11} , suivant les trois axes de la quadrique inverse. Telle est la signification géométrique de toute fonction symétrique.

La deuxième partie de la somme est une fonction gauche, qui représente un vecteur perpendiculaire à v et au vecteur r , dont les composantes sont

$$r_1 = \frac{b_{32}-b_{23}}{2}, \quad r_2 = \frac{b_{13}-b_{31}}{2}, \quad r_3 = \frac{b_{21}-b_{12}}{2}.$$

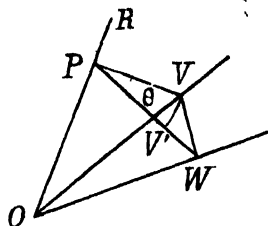


Fig. 2.

Sa grandeur est, d'après la forme des deux derniers termes des équations (10),

$$\mathfrak{C}v \cdot \mathfrak{C}r \sin \overline{OV} \cdot \overline{OR},$$

c'est-à-dire le segment VW sur la figure 2, dans laquelle les trois vecteurs r , v et w sont représentés par OR , OV et OW . Soient en effet \overline{VP} la perpendiculaire abaissée de l'extrémité de V sur OR , θ l'angle \overline{VPW} ; on a

$$\overline{VW} = \overline{VP} \tan \theta = \overline{OV} \cdot \sin \overline{OV} \cdot \overline{OR} \cdot \tan \theta,$$

c'est-à-dire l'expression précédente, si

$$\mathfrak{C}r = \tan \theta.$$

Mais \overline{VW} résulte d'une rotation θ amenant V en V' , et d'une dilatation $\overline{V'W}$ perpendiculaire à OR et telle que :

$$\overline{PV} = \overline{P'W} \cos \theta.$$

Si donc le vecteur w est une fonction vectorielle générale d'un vecteur v , le premier se déduit du second en supposant que les points de l'espace lieu des extrémités des vecteurs v , qui ont la même origine, aient subi :

1° Une triple extension suivant les trois axes de la quadrique inverse ;

2° Une rotation θ autour de l'axe r , telle que

$$\mathfrak{C}r = \tan \theta;$$

3° Une extension perpendiculaire à cet axe (radiale) et égale à

$$\overline{V'W} \quad \text{ou} \quad \overline{PV} \left(1 - \frac{1}{\cos \theta} \right).$$

Ce mode de décomposition appliqué à une fonction orthogonale conduit à une simple rotation. En effet, l'ellipsoïde d'extension dont on évaluera les coefficients à l'aide des angles de Rodrigues est alors de révolution autour de l'axe de rotation. Ses axes sont égaux l'un à l'unité et les deux autres à $\cos \theta$, c'est-à-dire qu'il se produit une contraction qui compense l'extension radiale.

Pour des déplacements finis, ce mode de décomposition en somme n'est pas avantageux, par suite de la présence de l'extension radiale. Nous aurons à signaler plus loin une décomposition en produit qui ne fait intervenir qu'une triple extension et une rotation, quels que soient les déplacements.

Mais lorsque le vecteur r est un infiniment petit de premier ordre, l'extension radiale rapportée à l'unité de distance, c'est-à-dire $\frac{1 - \cos \theta}{\cos \theta}$ étant infiniment petite du deuxième ordre, est négligeable. On peut écrire alors

$$\tan \theta = \theta = \mathfrak{C}r,$$

et la fonction vectorielle représente une triple extension accompagnée simplement d'une rotation.

Cette simplification se présente lorsque l'on considère les déformations d'un milieu élastique. Soient, en effet, x et $x + dx$ les coordonnées de deux points voisins, $x + u$ et $x + dx + u + du$ ce que deviennent ces coordonnées quand le milieu a subi une déformation. Le vecteur qui relie ces deux points dans leur nouvelle position est une fonction du vecteur dx , qui peut s'écrire, en ne conservant que les premiers termes du développement,

$$(10') \quad d(x + u) = \begin{vmatrix} 1 + \frac{\partial u_1}{\partial x_1} & \frac{\partial u_1}{\partial x_2} & \frac{\partial u_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_2}{\partial x_1} & 1 + \frac{\partial u_2}{\partial x_2} & \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial u_3}{\partial x_1} & \frac{\partial u_3}{\partial x_2} & 1 + \frac{\partial u_3}{\partial x_3} \end{vmatrix} dx.$$

Il suffira, pour appliquer à ce cas particulier les théorèmes

précédents, d'identifier les coefficients des fonctions vectorielles (10) et (10'). A cause du fréquent emploi que vont recevoir dans ce qui va suivre certaines expressions formées avec ces coefficients, il est bon de rappeler le sens de ces expressions.

Les neuf coefficients de la fonction (10') sont les cosinus directeurs des trois éléments de ligne dx_1 , dx_2 , dx_3 . Ils permettent de calculer les cosinus de ces éléments entre eux, et, en remarquant que les $\frac{\partial u}{\partial x}$ sont des infiniment petits du premier ordre, on trouve ainsi pour leurs valeurs :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_2} + \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right), \quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3} + \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right), \quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} + \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right),$$

ou bien

$$\frac{b_{32} + b_{23}}{2}, \quad \frac{b_{13} + b_{31}}{2}, \quad \frac{b_{21} + b_{12}}{2}.$$

Je représenterai par g_1 , g_2 , g_3 ces quantités que l'on a appelées glissements (de Saint-Venant).

Ses dérivées

$$\frac{\partial u_1}{\partial x_1}, \quad \frac{\partial u_2}{\partial x_2}, \quad \frac{\partial u_3}{\partial x_3}, \quad \text{ou} \quad b_{11} - 1, \quad b_{22} - 1, \quad b_{33} - 1,$$

représentent les allongements par unité de longueur des segments dx_1 , dx_2 , dx_3 ; on les appelle les dilatations et je les représenterai par d_1 , d_2 , d_3 . Enfin, d'après ce qui précède, les différences

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_3}{\partial x_2} - \frac{\partial u_2}{\partial x_3} \right), \quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_1}{\partial x_3} - \frac{\partial u_3}{\partial x_1} \right), \quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_2}{\partial x_1} - \frac{\partial u_1}{\partial x_2} \right),$$

ou bien

$$\frac{b_{32} - b_{23}}{2}, \quad \frac{b_{13} - b_{31}}{2}, \quad \frac{b_{21} - b_{12}}{2},$$

ne sont autres que les composantes de la rotation déjà représentée par r_1 , r_2 , r_3 .

Les six quantités d_{123} , g_{123} sont les coefficients d'une fonction symétrique que je représenterai dans certains cas par λ .

§ 6. — *Fonction vectorielle rapportée à de nouveaux axes.*

La question à résoudre est la suivante : Transformer la fonction

$$(11) \quad x' = |b| x \quad \text{en la fonction} \quad \xi' = |\beta| \xi$$

à l'aide des substitutions orthogonales

$$x' = [p] \xi' \quad \text{et} \quad x = [p] \xi.$$

Il y a avantage à considérer la question dans le cas de substitutions quelconques, la solution devant nous être utile par la suite.

Soient donc posées les fonctions générales

$$x' = |q|^{-1} \xi' \quad \text{et} \quad x = |s| \xi.$$

Elles transforment $x' = |b| x$ en

$$|q|^{-1} \xi' = |b| |s| \xi,$$

égalité qui peut s'écrire

$$(11_a) \quad \xi' = |q| |b| |s| \xi.$$

L'élimination de ξ et ξ' entre les équations (11) et les formules de substitution aurait conduit à l'équation

$$(11_b) \quad x' = |q|^{-1} |\beta| |s|^{-1} x.$$

La comparaison des relations (11), (11_a) et (11_b) donne alors

$$(11) \quad |\beta| = |q| |b| |s| \quad \text{et} \quad |b| = |q|^{-1} |\beta| |s|^{-1}.$$

Ces égalités sont des fonctions vectorielles à neuf termes. Le développement de la première conduit aux neuf équations linéaires dont les coefficients sont inscrits dans le tableau qui suit :

$$(12) \quad \begin{array}{cccccccccc} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{31} & b_{32} & b_{33} \\ \beta_{11} q_{11} s_{11} & q_{11} s_{21} & q_{11} s_{31} & q_{12} s_{11} & q_{12} s_{21} & q_{12} s_{31} & q_{13} s_{11} & q_{13} s_{21} & q_{13} s_{31} \\ \beta_{12} q_{11} s_{12} & q_{11} s_{22} & q_{11} s_{32} & q_{12} s_{12} & q_{12} s_{22} & q_{12} s_{32} & q_{13} s_{12} & q_{13} s_{22} & q_{13} s_{32} \\ \beta_{13} q_{11} s_{13} & q_{11} s_{23} & q_{11} s_{33} & q_{12} s_{13} & q_{12} s_{23} & q_{12} s_{33} & q_{13} s_{13} & q_{13} s_{23} & q_{13} s_{33} \\ \beta_{21} q_{21} s_{11} & q_{21} s_{21} & q_{21} s_{31} & q_{22} s_{11} & q_{22} s_{21} & q_{22} s_{31} & q_{23} s_{11} & q_{23} s_{21} & q_{23} s_{31} \\ \beta_{22} q_{21} s_{12} & q_{21} s_{22} & q_{21} s_{32} & q_{22} s_{12} & q_{22} s_{22} & q_{22} s_{32} & q_{23} s_{12} & q_{23} s_{22} & q_{23} s_{32} \\ \beta_{23} q_{21} s_{13} & q_{21} s_{23} & q_{21} s_{33} & q_{22} s_{13} & q_{22} s_{23} & q_{22} s_{33} & q_{23} s_{13} & q_{23} s_{23} & q_{23} s_{33} \\ \beta_{31} q_{31} s_{11} & q_{31} s_{21} & q_{31} s_{31} & q_{32} s_{11} & q_{32} s_{21} & q_{32} s_{31} & q_{33} s_{11} & q_{33} s_{21} & q_{33} s_{31} \\ \beta_{32} q_{31} s_{12} & q_{31} s_{22} & q_{31} s_{32} & q_{32} s_{12} & q_{32} s_{22} & q_{32} s_{32} & q_{33} s_{12} & q_{33} s_{22} & q_{33} s_{32} \\ \beta_{33} q_{31} s_{13} & q_{31} s_{23} & q_{31} s_{33} & q_{32} s_{13} & q_{32} s_{23} & q_{32} s_{33} & q_{33} s_{13} & q_{33} s_{23} & q_{33} s_{33} \end{array}$$

Dans le cas particulier actuel de substitutions orthogonales, nous devons poser :

$$|s| = [p] \quad \text{et} \quad |q|^{-1} = [p] \quad \text{ou} \quad |q| = [p]^{-1} = \backslash p,$$

c'est-à-dire remplacer dans le tableau précédent s par p et q par cette même lettre p , mais en permutant les indices dans ce deuxième cas.

Désignons par ρ , δ , γ et λ ce que deviennent respectivement dans la fonction transformée les quantités r , d , g et l définies plus haut. Le tableau écrit précédemment montre que les rotations se transforment par la substitution inverse, c'est-à-dire que

$$(13) \quad \rho = [p]^{-1} r \quad \text{ou} \quad r = [p] \rho.$$

Les dilatations et les glissements se transforment par une substitution sextinôme dont la forme explicite est donnée par le tableau suivant :

	d_1	d_2	d_3	g_1	g_2	g_3
δ_1	p_{11}^2	p_{21}^2	p_{31}^2	$2p_{21}p_{31}$	$2p_{31}p_{11}$	$2p_{11}p_{21}$
δ_2	p_{12}^2	p_{22}^2	p_{32}^2	$2p_{22}p_{32}$	$2p_{12}p_{32}$	$2p_{12}p_{22}$
$(13_a) \delta_3$	p_{13}^2	p_{23}^2	p_{33}^2	$2p_{23}p_{33}$	$2p_{13}p_{33}$	$2p_{13}p_{23}$
γ_1	$p_{12}p_{13}$	$p_{22}p_{33}$	$p_{32}p_{33}$	$p_{22}p_{33} + p_{33}p_{22}$	$p_{32}p_{13} + p_{13}p_{32}$	$p_{12}p_{23} + p_{13}p_{22}$
γ_2	$p_{13}p_{11}$	$p_{23}p_{31}$	$p_{33}p_{31}$	$p_{31}p_{23} + p_{21}p_{33}$	$p_{11}p_{33} + p_{13}p_{31}$	$p_{21}p_{13} + p_{11}p_{23}$
γ_3	$p_{11}p_{12}$	$p_{21}p_{22}$	$p_{31}p_{32}$	$p_{21}p_{32} + p_{22}p_{31}$	$p_{31}p_{12} + p_{11}p_{32}$	$p_{11}p_{22} + p_{12}p_{21}$

Je représenterai cette fonction par le symbole

$$(13_b) \quad \lambda = |[p]^{-1}|l \quad \text{ou encore} \quad \lambda = |\backslash p|l,$$

afin d'indiquer qu'elle est dérivée de la fonction orthogonale $[p]$.

Cette dernière égalité résolue par rapport à l devient, avec les conventions établies,

$$l = |[p]^{-1}]^{-1}\lambda.$$

Mais on peut lui donner une autre forme. En effet, la deuxième égalité (11_c) diffère de la première par le changement de q et s en leurs inverses. L'inverse de la fonction sextinôme (13_a) s'obtiendra, par suite, en changeant dans cette fonction les

quantités p en leurs inverses ou en leurs transverses (puisque $[p]$ est une fonction orthogonale), c'est-à-dire qu'il suffira de permuter les indices, et, par suite, on a

$$l = |[p]| \lambda.$$

La comparaison de ces valeurs de l permet d'écrire

$$|[p]^{-1}| = |[p]|^{-1}$$

et établit un théorème relatif à ce genre de fonctions. On peut faire porter le signe d'inversion -1 soit sur la fonction orthogonale $[p]$, soit sur la fonction sextinôme dérivée, sans altérer cette fonction.

Comme application de ces formules, on peut citer, en premier lieu, les relations entre les coefficients d'une même quadrique rapportée à deux systèmes d'axes rectangulaires de même origine; λ et l sont alors les coefficients de la quadrique dans les deux systèmes.

En second lieu, b et β peuvent représenter les dérivées $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$ et $\frac{\partial u}{\partial x}$ des déplacements φ et u d'un milieu déformé rapportés à deux systèmes d'axes différents ξ et x . Dans ce cas, il est facile de vérifier, par un calcul direct, les formules (12) qui lient ces dérivées. Posons, en effet

$$\varphi = [q] u \quad \text{et} \quad \xi = [s]^{-1} x,$$

et le calcul des dérivées conduit au résultat suivant, que j'écris sous la forme symbolique habituelle

$$\frac{\partial \varphi_i}{\partial \xi_j} = (q_{i1} \partial u_1 + q_{i2} \partial u_2 + q_{i3} \partial u_3) \left(\frac{s_{1j}}{\partial x_1} + \frac{s_{2j}}{\partial x_2} + \frac{s_{3j}}{\partial x_3} \right), \quad i, j = 1, 2, 3,$$

c'est-à-dire aux formules (12). Par suite, les rotations, etc., seront liées par les formules (13).

§ 7. — Invariants.

J'appellerai invariant d'une fonction vectorielle toute fonction des coefficients b dont la forme reste inaltérée lorsqu'on

opère un changement d'axes rectangulaires. Ils méritent d'être étudiés spécialement, car c'est avec eux que l'on formera les expressions de l'énergie.

Les invariants résultent de la combinaison d'un nombre limité d'entre eux que j'appellerai indépendants et que je vais énumérer.

Un vecteur n'a qu'un invariant qui est son tenseur.

La rotation se transformant comme un vecteur pour une substitution orthogonale, on a donc le premier invariant

$$(15) \quad R^2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2.$$

On en obtient immédiatement trois autres en formant les coefficients de l'équation cubique

$$X^3 - I_1 X^2 + I_2 X - I_3 = 0,$$

dont les racines sont les carrés des axes de la quadrique inverse Q. D'après les notations du § 5, on peut écrire

$$(16) \quad \begin{cases} I_1 = d_1 + d_2 + d_3, \\ I_2 = d_2 d_3 + d_3 d_1 + d_1 d_2 - g_1^2 - g_2^2 - g_3^2, \\ I_3 = \begin{vmatrix} d_1 & g_3 & g_2 \\ g_3 & d_2 & g_1 \\ g_2 & g_1 & d_3 \end{vmatrix}. \end{cases}$$

Nous verrons que la déformation d'un milieu est complètement définie, abstraction de l'orientation, par trois dilatations suivant trois axes rectangles et une rotation de direction donnée relativement à ces axes, ce qui implique la connaissance de six quantités. Nous devons donc trouver deux autres invariants outre les quatre précédents. Les coefficients de la cubique relative à l'ellipsoïde inverse E, les fournissent en effet.

Leurs formes étant compliquées, je les simplifierai en choisissant les axes de façon à annuler les glissements. Nous aurons donc :

$$b_{32} + b_{23} = 0, \quad b_{32} - b_{23} = 2r_1,$$

d'où

$$b_{32} = -b_{23} = r_1 \dots$$

Les invariants précédents deviennent

$$I_1 = d_1 + d_2 + d_3, \quad I_2 = d_2 d_3 + d_3 d_2 + d_1 d_2, \quad I_3 = d_1 d_2 d_3.$$

Les coefficients de la cubique relative à l'ellipsoïde E_1 , calculés à l'aide des coefficients de cet ellipsoïde donnés au § 3, sont :

$$\begin{aligned} J_1 &= I_1^2 - 2I_2 + 2R^2, \\ J_2 &= I_2^2 - 2I_1 I_2 + R^4 + 2K_{12} + 2K_2, \\ J_3 &= (I_3 + K_1)^2 = D_1^2; \end{aligned}$$

ils contiennent les trois invariants nouveaux

$$(17) \quad \begin{cases} K_1 = r_1^2 d_1 + r_2^2 d_2 + r_3^2 d_3, \\ K_{12} = r_1^2 d_2 d_3 + r_2^2 d_3 d_1 + r_3^2 d_1 d_2, \\ K_2 = r_1^2 d_1^2 + r_2^2 d_2^2 + r_3^2 d_3^2, \end{cases}$$

liés par l'équation

$$K_{12} = R^2 I_2 - I_1 K_1 + K_2.$$

Comme vérification, on peut supposer symétrique la fonction vectorielle $[b]$, c'est-à-dire annuler r_{123} , et la cubique devient

$$X^3 - (I_1^2 - 2I_2)X^2 + (I_2^2 - 2I_1 I_2)X - I_3^2 = 0;$$

c'est l'équation aux carrés des racines de la cubique relative à la quadrique Q_1 , ce qui implique qu'en ce cas, les axes de l'ellipsoïde E_1 sont les carrés de ceux de la quadrique Q_1 , comme on l'a déjà vu.

Les coefficients I_{123} de la cubique relative à la quadrique directe Q_d sont :

$$D_1^2 I_1^2 = I_2 + R^2, \quad D_1^2 I_2^2 = I_3 I_2 + 2K_{12}, \quad D_1^2 I_3^2 = I_3^2 + I_3 K_1.$$

Quant à ceux de l'ellipsoïde direct E_d , on les déduira des précédents par un procédé identique à celui employé pour déduire les invariants relatifs à Q_d de ceux de E_d . Ils n'introduisent aucun invariant nouveau indépendant.

Ces invariants permettent d'en obtenir d'autres; car on pourra, avec les dérivées par rapport à x_{123} du vecteur r , former de nouvelles rotations, dilatations et glissements sem-

blables aux rotations, dilatations et glissements formés avec les dérivées du vecteur u , et construire avec ces quantités des expressions invariantes telles que celles trouvées précédemment. Elles interviennent dans l'explication des phénomènes physiques pour lesquels il est nécessaire de prendre en considération les dérivées du second ordre dans le développement en série du vecteur u .

Soient r' , d' et g' ou l' ces nouvelles quantités; leur combinaison avec r , d et g ou l fournit un nouvel invariant que j'ajoute aux précédents, parce qu'il a servi à M. Niven à expliquer la polarisation rotatoire des cristaux. C'est

$$(18) \quad G = l_{11}l'_{11} + l_{22}l'_{22} + l_{33}l'_{33} + 2l_{23}l'_{23} + 2l_{31}l'_{31} + 2l_{12}l'_{12} \quad (1).$$

Cet invariant provient de la considération des invariants simultanés de deux formes quadratiques ternaires, qui, au nombre de deux en général, se réduisent, en ce cas, à un seul, en raison de la symétrie des quantités l et l' . On peut se rendre compte de son caractère d'invariance par le raisonnement suivant :

Les quantités l et l' se transforment, d'une part, par la fonction (13). On sait, d'autre part, que si on opère un changement d'axes dans le premier membre

$$a_{11}x_1^2 + \dots + 2a_{23}x_2x_3 + \dots$$

de l'équation d'un ellipsoïde, l'expression obtenue reproduira cette même forme, à la condition d'appliquer aux nouvelles quantités $a'_{11} \dots$ et $x''_1 \dots$ des substitutions de la forme (13).

§ 8. — *Décomposition d'une fonction générale en un produit de deux facteurs, l'un fonction symétrique, l'autre fonction orthogonale. — Cas particulier.*

On a vu, au § 5, qu'une fonction symétrique $w = \sqrt{h/v}$ pouvait, par un changement d'axes, être amenée à la forme

(1) Voir Salmon-Fiedler, Kegelschnitte.

canonique $w_{111} = (hv)_{111}$. Les points, primitivement sur une sphère, viennent donc se placer sur l'ellipsoïde direct

$$\mathfrak{S} \left(\frac{w}{h} \right)^2 = 1,$$

et les points de l'ellipsoïde inverse

$$\mathfrak{S} (hv)^2 = 1$$

viennent se placer sur une sphère.

Cette fonction représente une triple extension du milieu, dont les composantes sont mesurées en grandeur et direction par les axes h_1, h_2, h_3 de l'ellipsoïde direct, auquel nous réserverons le nom d'ellipsoïde de déformation. On a vu aussi au § 3 qu'une fonction orthogonale $[p]$ représentait une rotation des points du milieu autour d'un axe.

Nous nous proposons, dès lors, de chercher les fonctions $\backslash h/$ et $[p]$ satisfaisant à l'équation

$$|b| = [p] \backslash h/.$$

Le problème n'a, en général, qu'un nombre limité de solutions, puisque le nombre des paramètres est le même (neuf) dans chacun des membres, la fonction orthogonale $[p]$ étant définie par trois paramètres et la fonction symétrique $\backslash h/$ par six.

A. — Détermination de la fonction $\backslash h/$.

Remarquons que les opérateurs orthogonaux tels que $[p]$, ne produisant qu'une rotation, ne peuvent que modifier les orientations des ellipsoïdes directs et inverses, mais non leurs formes, c'est-à-dire les grandeurs de leurs axes. Bien plus, les ellipsoïdes inverses des fonctions $\backslash h/$ et $|b|$, liées par $|b| = [p] \backslash h/$, sont orientés de la même façon, car ils représentent la position initiale des points du milieu qu'une extension $\backslash h/$ amène sur une sphère et qu'une rotation subséquente $[p]$ amène à leurs positions finales.

Par la résolution de la cubique relative à l'ellipsoïde inverse

E_i dont les coefficients sont explicitement donnés au paragraphe précédent, on obtiendra ses axes et, par conséquent, ceux de l'ellipsoïde de la fonction $\backslash h/$.

s_{111} étant les racines de la cubique, les directions de ces axes seront données par des équations connues du premier degré.

D'autre part, comme la fonction $\backslash h/$ est symétrique, les axes de son ellipsoïde inverse sont les carrés de ceux de la quadrique correspondante. Le calcul des coefficients de $\backslash h/$ se fera donc à l'aide des formules (13), dans lesquelles les lettres p représenteront les cosinus directeurs déjà calculés de ces axes, et les quantités l_{11} , l_{22} , l_{33} seront remplacées par s_1 , s_2 , s_3 , les quantités l_{12} , ..., l_{32} , par zéro.

Si l'on avait identifié les fonctions $|b|$ et $\backslash h/[p]$, il aurait fallu considérer l'ellipsoïde direct, car c'est lui qui est le même comme orientation et comme grandeur pour les fonctions $|b|$ et $\backslash h/$, puisqu'il représente la position finale des points du milieu après une rotation.

B. — Calcul des cosinus directeurs f_{111} de l'axe de rotation.

Il suffit d'identifier les fonctions

$$(19_a) \quad |b|v \quad \text{et} \quad [p]\backslash h/v,$$

en remplaçant les quantités p par leurs expressions en f et θ (équations 5 du § 3).

Désignons par $[\theta]^{\pm 1}$ ce que devient $[p]^{\pm 1}$, lorsqu'on emploie les variables de Rodrigues; par B_{111} et H_{111} les trois vecteurs dont les constituants sont les termes des rangées horizontales de $|b|$, $\backslash h/$. L'identification donne trois systèmes de trois équations que l'on peut écrire

$$(19_b) \quad B_1 = [\theta]^{-1} H_1, \quad B_2 = [\theta]^{-1} H_2, \quad B_3 = [\theta]^{-1} H_3,$$

ou explicitement pour le premier système,

$$(19_c) \quad \left\{ \begin{array}{l} b_i = |a| h_i \\ a_{11} = f_1^2 (1 - \cos \theta) + \cos \theta \\ a_{22} = f_1 f_2 (1 - \cos \theta) + f_3 \sin \theta \\ a_{13} = f_1 f_3 (1 - \cos \theta) - f_2 \sin \theta \\ a_{21} = f_2 f_1 (1 - \cos \theta) - f_3 \sin \theta \\ a_{22} = f_2^2 (1 - \cos \theta) + \cos \theta \\ a_{23} = f_2 f_3 (1 - \cos \theta) + f_1 \sin \theta \\ a_{31} = f_3 f_1 (1 - \cos \theta) + f_2 \sin \theta \\ a_{32} = f_3 f_2 (1 - \cos \theta) - f_1 \sin \theta \\ a_{33} = f_3^2 (1 - \cos \theta) + \cos \theta. \end{array} \right.$$

En multipliant ces trois équations respectivement par f_1 , f_2 , f_3 , et ajoutant, on a

$$b_{11}f_1 + b_{21}f_2 + b_{31}f_3 = h_{11}f_1 + h_{12}f_2 + h_{13}f_3.$$

L'adjonction de deux autres équations tirées des deux autres systèmes donne les trois suivantes :

$$(19_d) \quad \left| \begin{array}{ccc} b_{11} & b_{21} & b_{31} \\ b_{12} & b_{22} & b_{32} \\ b_{13} & b_{23} & b_{33} \end{array} \right| f_{123} = \left| \begin{array}{ccc} h_{11} & h_{21} & h_{31} \\ h_{12} & h_{22} & h_{32} \\ h_{13} & h_{23} & h_{33} \end{array} \right| f_{123},$$

ou

$$|b|f = |h|f,$$

et par suite les valeurs de f .

C. — Calcul de θ .

Pour obtenir θ , opérons avec $[p]^{-1}$ sur la gauche des deux membres de l'équation (19_a), ce qui donne

$$[p]^{-1}|b|v = |h|v,$$

et, en identifiant les coefficients, trois groupes d'équations semblables à (19_b) ou (19_c). En les retranchant de ces dernières, on peut résoudre chacune de celles obtenues par rapport à $\tan \theta$ et les mettre sous la forme suivante, dans laquelle on a écrit \bar{b} pour $b - h$:

$$(19_c) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{b_{11} + h_{11}}{f_2 \bar{b}_{31} - f_3 \bar{b}_{21}} = \frac{b_{12} + h_{12}}{f_2 \bar{b}_{32} - f_3 \bar{b}_{22}} = \frac{b_{13} + h_{13}}{f_2 \bar{b}_{33} - f_3 \bar{b}_{23}} \\ \frac{b_{21} - h_{21}}{f_3 \bar{b}_{11} - f_1 \bar{b}_{31}} = \frac{b_{22} + h_{22}}{f_3 \bar{b}_{12} - f_1 \bar{b}_{32}} = \frac{b_{23} + h_{23}}{f_3 \bar{b}_{13} - f_1 \bar{b}_{33}} = \tan \theta; \\ \frac{b_{31} + h_{31}}{f_1 \bar{b}_{21} - f_2 \bar{b}_{11}} = \frac{b_{32} + h_{32}}{f_1 \bar{b}_{22} - f_2 \bar{b}_{12}} = \frac{b_{33} + h_{33}}{f_1 \bar{b}_{23} - f_2 \bar{b}_{13}} \end{array} \right.$$

d'où

$$(19_p) \quad \tan \theta = \frac{b_{11} + b_{22} + b_{33} - (h_{11} + h_{22} + h_{33})}{f_1(b_{23} - b_{32}) + f_2(b_{31} - b_{13}) + f_3(b_{12} - b_{21})}.$$

Les cosinus $p_{11} \dots$ se déduiront de f et θ par les formules de Rodrigues.

Appliquons cette décomposition à la fonction vectorielle représentée par les équations (9'), en négligeant les $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2 \dots$. L'ellipsoïde et la quadrique inverses ont respectivement pour équations

$$\begin{aligned} (1 + 2d_1)v_1^2 + \dots + 2g_1 v_2 v_3 + \dots &= 1, \\ (1 + d_1)v_1^2 + \dots + g_1 v_2 v_3 + \dots &= 1, \end{aligned}$$

pour axes $1 + 2\varepsilon_{113}$ et $1 + \varepsilon_{113}$, en désignant par ε des infiniment petits du premier ordre, et ont la même orientation.

Les équations (19_a) et (19_p) se réduisent dans ce cas à l'approximation fixée à

$$\frac{r_1}{f_1} = \frac{r_2}{f_2} = \frac{r_3}{f_3} = \mathfrak{T}r = \tan \theta = \theta,$$

résultats déjà obtenus au § 5.

Un autre cas particulier est celui d'une fonction vectorielle gauche ne contenant comme coefficients que les six quantités $\pm r_{113}$. Le vecteur w est alors perpendiculaire aux vecteurs r et v , et son tenseur est

$$\mathfrak{T}w = \mathfrak{T}r \cdot \mathfrak{T}v \cdot \sin \bar{v}r.$$

Lorsque l'extrémité de v décrit une sphère, celle de w décrit les deux faces de la surface d'un cercle auquel se réduit l'ellip-

soïde inverse. On passe du vecteur v au vecteur w en projetant le premier sur le cercle, lequel est perpendiculaire à la direction r , et en faisant tourner cette projection de 90° autour de r . Les formules donnent

$$\theta = 90^\circ, \quad f_{123} = \frac{r_{123}}{\mathfrak{A}r}.$$

Enfin, si la fonction $|b|$ est symétrique, la déformation du milieu consiste en une triple extension transformant une sphère en un ellipsoïde. Cette extension peut être envisagée comme s'opérant suivant les axes de coordonnées, à la condition de la faire suivre d'une rotation. Ceci revient à décomposer la fonction en un produit dont l'un des facteurs $[\alpha]$ produit la rotation, et dont l'autre, relatif à l'extension, est une fonction symétrique canonique. On les détermine en identifiant les deux membres de l'égalité

$$\backslash b/ \rightleftharpoons [\alpha] \backslash \tilde{k}/,$$

ou encore

$$\backslash b/ = \backslash \tilde{k}/ [\alpha]^{-1}.$$

§ 9. — *Théorèmes généraux sur le calcul des fonctions vectorielles.*

La fonction vectorielle linéaire est le symbole de certaines opérations que l'on peut interpréter soit en géométrie, soit en physique.

Une interprétation géométrique consiste à la considérer comme une déformation résultant d'une triple extension, suivant trois axes rectangles, accompagnée d'une rotation. Les fonctions symétriques et orthogonales pourront, dans un produit, être appelées respectivement facteurs d'extension et de rotation. Le premier facteur transporte sur des droites et des plans différents les points placés primitivement sur des droites et des plans, et sur des ellipsoïdes les points placés sur des sphères. Le deuxième fait tourner les figures autour d'un axe invariable relativement aux axes d'extension.

Nous savons que l'addition de plusieurs fonctions vectorielles correspond à l'addition géométrique de vecteurs de même nature, et que cette opération est commutative.

Dans les produits, les vecteurs peuvent être de natures différentes. Un tel produit de fonctions vectorielles est associatif :

$$(|a| |b|) |c| = |a| (|b| |c|),$$

mais il n'est pas commutatif.

Il y a cependant avantage à intervertir les facteurs pour résoudre certaines questions. C'est pourquoi je vais indiquer les modifications que cette opération introduit dans le résultat.

THÉORÈME I. — Étant donnée une égalité entre des fonctions vectorielles

$$|A| = |B|,$$

on peut en multiplier les deux membres par une fonction quelconque $|P|$ sans altérer l'égalité

$$|P| |A| = |P| |B|,$$

ou encore opérer avec ces fonctions sur une troisième,

$$|A| |P| = |B| |P|.$$

A l'aide de cette propriété, on pourra isoler un facteur quelconque d'un produit. Si on a, en effet,

$$(20) \quad |a| |b| |x| |c| |d| = A,$$

on en déduira

$$(20_a) \quad |x| = |b|^{-1} |a|^{-1} |A| |d|^{-1} |c|^{-1}.$$

THÉORÈME II. — Si on intervertit les facteurs d'un produit de deux facteurs en changeant les fonctions en leurs transverses, le résultat est la fonction transverse du premier produit. Ainsi, il y a équivalence entre les égalités suivantes :

$$(21) \quad |b| = |c| |d|, \quad \backslash b| = \backslash d| \backslash c|.$$

Ceci résulte des valeurs, données par les formules (3), des coefficients d'un produit de fonctions.

THÉOREME III. — Si on intervertit les facteurs d'un produit en changeant leurs fonctions en leurs inverses, le résultat est l'inverse du premier produit. Il y a donc équivalence entre les égalités

$$(22) \quad |b| = |c| |d| \quad \text{et} \quad |b|^{-1} = |d|^{-1} |c|^{-1}.$$

Ceci résulte soit du théorème I, soit des identités

$$|b| |b|^{-1} = |c| |d| |d|^{-1} |c|^{-1} = 1.$$

Si l'on particularise les fonctions, ces propositions conduisent à d'autres propositions nouvelles ou déjà signalées.

Ainsi, par le théorème II, on déduit de

$$|b| = |h| |p|$$

l'égalité

$$|b| = |p|^{-1} |h|,$$

puisque

$$|p|^{-1} = |p|;$$

d'où, par multiplication,

$$(23) \quad |b| |b| = |h|^2.$$

Or, d'après les formules (3), le carré d'une fonction symétrique étant symétrique, il en résulte que l'application à un milieu d'une déformation générale que l'on fait suivre de sa transverse le déforme sans rotation.

Soit encore

$$|b| = |h| |p|,$$

et par suite

$$|b|^{-1} = |p|^{-1} |h|^{-1} \quad \text{et} \quad |b|^{-1} = |h|^{-1} |p|;$$

d'où, par multiplication,

$$|b|^{-1} |b|^{-1} = |h|^{-2},$$

résultat qu'on aurait pu tirer de l'égalité (23).

La permutation de deux fonctions symétriques donne le transverse du produit primitif; ainsi on a

$$|b| = |h|/|K|, \quad |b| = |K|/|h|.$$

D'après les formules (3), deux déformations successives résultant de pures extensions produisent une déformation générale. Cependant, si les fonctions sont symétriques et du type (10'), le déterminant des formules (3) devient symétrique en négligeant les infiniment petits du second ordre $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)^2$, et par suite le produit de ces fonctions correspond à une déformation sans rotation.

Lorsqu'on a décomposé une fonction générale en un produit de deux fonctions, l'une symétrique, l'autre orthogonale, les ellipsoïdes direct et inverse de cette fonction ne peuvent différer, d'après les formules précédentes, des ellipsoïdes correspondants de la fonction symétrique que par l'orientation. Bien plus, les ellipsoïdes directs seront orientés de même, si le facteur d'extension précède le facteur orthogonal, c'est-à-dire si l'extension est consécutive à la rotation. Dans le cas contraire, ce seront les ellipsoïdes inverses qui coïncideront.

Le produit de plusieurs fonctions est une fonction générale dont les éléments extension et rotation ne se déduisent pas d'une façon simple de ceux de ses facteurs.

Dans le cas particulier où les facteurs sont tous orthogonaux, les rotations successives qu'ils représentent se composeront en une rotation unique représentée par leur produit.

Dans le cas où tous les facteurs sont de pure extension, chacun d'eux peut s'écrire

$$|h| = [\alpha] |K| \quad \text{ou} \quad |K| [\alpha]^{-1}.$$

On pourra donc, par des permutations convenables, associer toutes les fonctions canoniques et, d'autre part, toutes les fonctions orthogonales, et par suite ramener leur ensemble au produit d'une fonction canonique par une fonction orthogonale.

Les axes de l'ellipsoïde résultant s'obtiendront à l'aide de cette remarque que si trois fonctions canoniques satisfont à l'équation

$$\sqrt{\tilde{c}} = \sqrt{\tilde{a}} / \sqrt{\tilde{b}},$$

on a entre les axes des ellipsoïdes correspondants des relations de la forme

$$C^2 = A \cdot B.$$

CHAPITRE II

Fonctions rapportées à des axes obliques.§ 1. — *Relations entre les coefficients d'une fonction oblique.
Contraordonnées.*

Lorsque les fonctions vectorielles représentent des phénomènes relatifs à des milieux anisotropes de symétrie oblique, il est évident qu'il y a avantage à rapporter les fonctions aux axes de symétrie oblique du milieu. La fonction orthogonale précédente est alors remplacée par une autre que j'appellerai oblique, et dont les éléments sont assujettis à des relations que je vais indiquer, en ayant recours aux symboles vectoriels. On trouvera la forme explicite de quelques-unes de ces relations dans un travail intitulé : *Des Constantes d'élasticité dans les milieux anisotropes*, et publié dans les Mémoires de la Société scientifique de Bordeaux, 1886. Pour faciliter la correspondance entre les formules des deux textes, j'ai conservé la même signification aux lettres p , ϖ , m , μ et a .

Les coordonnées d'un même point x_{111} , ξ_{111} par rapport à deux systèmes d'axes obliques, sont liées par les fonctions vectorielles

$$(24) \quad x = |p|\xi \quad \text{et} \quad \xi = |\varpi|x \quad \text{ou} \quad |p|^{-1}x,$$

que l'on obtient en appliquant le théorème relatif à la projection d'un contour.

Les coefficients p et ϖ sont proportionnels aux cosinus que font entre eux les axes de coordonnées d'un système avec les normales aux plans de coordonnées de l'autre système.

L'élimination de x ou ξ entre ces groupes d'équations conduit aux dix-huit relations

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} P_i' \pi_i &= 1, & \mathfrak{S} P_i \pi_i' &= 1, \\ \mathfrak{S} P_i' \pi_j &= 0, & \mathfrak{S} P_i \pi_j' &= 0, \end{aligned} \quad i, j = 123,$$

dans lesquelles P , P' , π , π' sont les vecteurs ayant pour constituants les termes des lignes horizontales ou verticales de $|p|$ et $|\pi|$, d'après la convention du § 2 (ch. I). Ces relations, dont neuf seulement sont distinctes, montrent que les dix-huit coefficients p et π dépendent de neuf paramètres, qui sont les six angles des deux trièdres de coordonnées et les trois quantités définissant leurs positions relatives.

Rankine a appelé *contraordonnées* d'un vecteur $\bar{\xi}_{123}$, \bar{x}_{123} ses projections orthogonales sur trois axes obliques. Par l'application du théorème des projections, on trouve que ces *contraordonnées* sont liées aux *ordonnées* par la fonction vectorielle

$$(25) \quad \bar{\xi} = \begin{vmatrix} 1 & \cos \xi_1 \xi_2 & \cos \xi_1 \xi_3 \\ \cos \xi_2 \xi_1 & 1 & \cos \xi_2 \xi_3 \\ \cos \xi_3 \xi_1 & \cos \xi_3 \xi_2 & 1 \end{vmatrix} \bar{\xi}$$

que je représenterai par le symbole

$$\bar{\xi} = \backslash \mu / \bar{\xi}.$$

On aura de même, en substituant des x aux ξ ,

$$\bar{x} = \backslash m / x.$$

Dans ces fonctions, les lettres m_{11} , ..., affectées d'indices égaux entre eux, représentent l'unité. Celles affectées d'indices inégaux, m_{12} , ..., représentent les cosinus des angles des axes de coordonnées, que je désignerai aussi par m_1 , m_2 , m_3 .

A ces fonctions, j'en adjoins une autre dépendant des angles que les arêtes d'un trièdre font avec ceux de l'autre. Elle est

$$\begin{vmatrix} \cos x_1 \xi_1 & \cos x_1 \xi_2 & \cos x_1 \xi_3 \\ \cos x_2 \xi_1 & \cos x_2 \xi_2 & \cos x_2 \xi_3 \\ \cos x_3 \xi_1 & \cos x_3 \xi_2 & \cos x_3 \xi_3 \end{vmatrix}.$$

Je la désignerai par $|a|$ en posant

$$\cos x_i \xi_j = a_{ij}.$$

Les déterminants de ces diverses fonctions satisfont aux relations suivantes :

$$D_m D_\mu = D_a^2, \quad D_\varpi D_\mu = D_p D_m = D_a,$$

d'où on déduit

$$D_p D_\varpi = 1.$$

D'autre part, si A_i' et A_i sont les vecteurs formés avec les lignes verticales ou horizontales de rang i de la fonction $|a|$, l'application du théorème des projections donne

$$(25_b) \quad A_i' = \backslash m / P_i', \quad A_i = \backslash \mu / \pi_i'.$$

La substitution de ces valeurs dans la fonction $|a|$ la transforme en

$$(25_c) \quad |a| = \backslash m / |p|, \quad |a| = \backslash \varpi / \backslash \mu /,$$

d'où l'on déduit

$$(25_d) \quad |p| = \backslash m /^{-1} |a| = \backslash a /^{-1} \backslash \mu /, \quad |\varpi| = \backslash \mu /^{-1} |a| = |a|^{-1} \backslash m /.$$

Ces formules permettent d'exprimer les contraordonnées $\bar{\xi}$ et \bar{x} en fonctions les unes des autres; on a, en effet,

$$(25_e) \quad \bar{x} = \backslash m / |p| \xi = \backslash m / \backslash m /^{-1} |a| \xi = |a| \xi = |a| \backslash \mu /^{-1} \bar{\xi} = \backslash \varpi / \bar{\xi},$$

$$(25_f) \quad \bar{\xi} = \backslash \mu / |\varpi| x = \backslash \mu / \backslash \mu /^{-1} |a| x = \backslash a / x = \backslash a / \backslash m /^{-1} \bar{x} = \backslash p / \bar{x}.$$

Elles diffèrent des relations entre x et ξ en ce que l'on remplace les fonctions $|p|$ et $|\varpi|$ par les transverses de leurs inverses, et pourraient, d'ailleurs, se déduire directement du théorème des projections.

Les vecteurs sextinômes p , ϖ , m et μ ont entre eux des relations indépendantes du vecteur a et que l'on peut écrire de bien des façons. Éliminons, par exemple, $|a|$ ou $\backslash a /$ entre deux des quatre équations (25_e), (25_d), et nous trouvons, suivant le mode d'opérer,

$$\backslash m / = \backslash \varpi / \backslash \mu / |\varpi|, \quad \backslash \mu / = \backslash p / \backslash m / |p|,$$

ou encore

$$\backslash \mu /^{-1} = |\varpi| \backslash m /^{-1} \backslash \varpi|, \quad \backslash m /^{-1} = |p| \backslash \mu /^{-1} \backslash p|$$

Or, si on développe les calculs relatifs, par exemple, à la première de ces égalités, on trouve que les m sont exprimés en fonction des μ par une fonction du type (13_a); on est donc ramené à écrire simplement

$$\begin{aligned} m &= |\backslash \varpi| |\mu|, & \mu &= |p| |m|, \\ \mu^{-1} &= |\backslash \varpi| |m^{-1}|, & m^{-1} &= |p| |\mu^{-1}|. \end{aligned}$$

On vérifie d'ailleurs facilement les deux premières formes, si dans l'égalité

$$m_{11}x_1^2 + \dots + 2m_{23}x_2x_3 + \dots = \mu_{11}\xi_1^2 + \dots + 2\mu_{23}\xi_2\xi_3 + \dots$$

on élimine les x ou les ξ à l'aide des relations (24) et si on identifie les deux membres.

§ 2. — Changement d'axes. — Invariants.

Le problème consiste, comme au § 6, à transformer

$$x' = |b|x$$

en la fonction

$$\xi' = |\beta|\xi$$

par les substitutions

$$x' = |p|\xi', \quad x = |p|\xi.$$

Mais la fonction $|p|$ n'étant plus orthogonale, on ne trouve plus entre les quantités d , g et r et leurs transformées les mêmes relations que celles énoncées dans le § 6 (13).

En conservant les notations déjà employées, cherchons donc les conditions que doivent remplir les substitutions générales

$$x' = |q|^{-1}\xi' \quad \text{et} \quad x = |s|\xi$$

pour que l'on retrouve entre les quantités b et β les relations (13). Or, pour que la rotation ρ exprimée en fonction des b_i , à l'aide du tableau (12) ne soit fonction que de la seule

rotation r , il faut que les termes des colonnes du déterminant de $|q|$ soient égaux aux termes des lignes correspondantes du déterminant $|s|$, autrement dit, que les fonctions $|s|$ et $|q|$ soient transverses l'une de l'autre; les équations (13_a) se trouvent alors vérifiées.

Si donc $|q| = |s|$, on en déduit, par les mêmes procédés qu'au § 6,

$$(26) \quad |\beta| = |s| |b| |s|,$$

et par suite,

$$(26_a) \quad \begin{cases} \rho = |q|^{-1} r = |s|^{-1} r, & \lambda = |q| |l| = |s| |l|. \\ r = |s| \rho = |q| \rho, & l = |q|^{-1} \lambda = |s|^{-1} \lambda. \end{cases}$$

Tel n'est pas le cas actuel, puisqu'on opère avec une seule fonction $|p|$. Pourtant, si on transforme simultanément les variables x par la fonction $|p|$, et les coefficients b par certaines fonctions, je vais montrer que les nouveaux coefficients β se transforment d'après les fonctions (26_a).

Posons, en effet, les relations

$$\bar{B}_i = |m| B_i \dots, \quad i = 1, 2, 3,$$

dont l'une, ($i = 1$), s'écrit explicitement

$$(27) \quad \begin{cases} b_{11} = b_{11} + m_3 b_{21} + m_2 b_{31}, \\ \bar{b}_{21} = m_3 b_{11} + b_{21} + m_1 b_{31}, \\ \bar{b}_{31} = m_2 b_{11} + m_1 b_{21} + b_{31}, \end{cases}$$

et d'autres semblables pour les coefficients β , mais où la fonction $|m|$ remplace $|p|$,

$$x' = |p| \xi', \quad x = |p| \xi.$$

On en déduit

$$|p|^{-1} |b| |p| = |\beta|,$$

ou, puisque alors

$$|b| = |m|^{-1} |\bar{b}|, \quad |\beta| = |m|^{-1} |\bar{\beta}|,$$

$$|p|^{-1} |m|^{-1} |\bar{b}| |p| = |m|^{-1} |\bar{\beta}|,$$

et, d'après les relations (25_c),

$$|a|^{-1} |\bar{b}| |p| = |\mu|^{-1} |\bar{\beta}| \quad \text{ou} \quad |p| |\bar{b}| |p| = |\bar{\beta}|.$$

Il en résulte les équations (26_a), dans lesquelles on fait $s = p$.

On arriverait à la même réduction, mais sous une forme un peu différente, si on posait

$$\dot{B}_i = \mu / B_i, \quad i = 1, 2, 3,$$

ou, explicitement pour $i = 1$,

$$(28) \quad \begin{cases} \dot{b}_{11} = b_{11} + m_3 b_{12} + m_2 b_{13}, \\ \dot{b}_{12} = m_3 b_{11} + b_{12} + m_1 b_{13}, \\ \dot{b}_{13} = m_2 b_{11} + m_1 b_{12} + b_{13}; \end{cases}$$

de ces relations on déduit, en effet,

$$|b| = |\dot{b}| \mu, \quad |\beta| = |\dot{\beta}| \mu.$$

Par suite,

$$|p|^{-1} |b| |p| = |\beta|$$

devient

$$|\varpi| |\dot{b}| \mu / |p| = |\varpi| |\dot{b}| |a| = |\dot{\beta}| \mu \quad \text{ou} \quad |\varpi| |\dot{b}| |\varpi| = |\dot{\beta}|;$$

d'où, les relations (26_a), si on y fait $|s| = |\varpi|$.

Ce qui vient d'être dit relativement à la transformation de la fonction $x' = |b| x$ s'applique, d'après les développements du § 6, à la transformation des dérivées $\frac{\partial u}{\partial x}$ et $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$. Si l'on veut que les rotations ... qui leur sont relatives se transforment par les formules (43) et (43_a), il faudra opérer simultanément sur x avec la fonction $|p|$, et sur u et φ avec les fonctions

$$(29) \quad \bar{u} = \mu / u \quad \text{et} \quad \bar{\varphi} = \mu / \varphi.$$

Ceci revient évidemment à faire un changement d'axes de coordonnées et à substituer aux projections obliques u et φ du déplacement ses projections orthogonales sur les axes auxquels on le rapporte et que nous appelons les contraordonnées.

On peut résumer ainsi les résultats obtenus :

Étant données les égalités

$$x' = |b|x \quad \text{et} \quad \xi' = |\beta|\xi,$$

si les variables x et x' , ξ et ξ' sont liées entre elles comme le sont les coordonnées d'un même point rapporté à deux systèmes d'axes obliques, c'est-à-dire vérifient les équations

$$x = |p|\xi, \quad x' = |p|\xi';$$

si, de plus, on substitue aux coefficients b et β d'autres coefficients \bar{b} ou \dot{b} et $\bar{\beta}$ ou $\dot{\beta}$ liés aux précédents par les égalités

$$\begin{aligned} \bar{B}_i' &= \backslash m / B_i' & \text{ou} & & \dot{B}_i &= \backslash \mu / B_i, & i = 1, 2, 3, \\ \bar{B}_i &= \backslash m / B_i & \text{ou} & & \dot{B}_i' &= \backslash \mu / B_i', \end{aligned}$$

$\backslash \mu /$ et $\backslash m /$ étant des fonctions vectorielles du type (25), les coefficients b et β vérifieront une fonction vectorielle à neuf termes, qui sera, dans le premier cas,

$$\bar{\beta} = \backslash p / \backslash \bar{b} / \backslash p /,$$

et dans le deuxième,

$$\dot{\beta} = |\omega| |\dot{b}| \backslash \varpi /,$$

en posant

$$|\varpi| = |p|^{-1}.$$

Formons avec les demi-différences et les demi-sommes des coefficients b ou β les quantités que j'ai appelées rotations, ... et que j'ai représentées par les lettres r , d , g et l affectées d'une barre ou d'un point lorsqu'il y aura lieu de les distinguer; on aura

$$\bar{\rho} = |\varpi| \bar{r}, \quad \bar{\lambda} = \backslash n / \backslash \bar{l} /,$$

ou, par inversion,

$$\bar{r} = |p| \bar{\rho}, \quad \bar{l} = \backslash \varpi / \backslash \lambda /,$$

et de même

$$\dot{\rho} = \backslash p / \dot{r}, \quad \dot{\lambda} = |\varpi| \dot{l}.$$

De même que pour les coordonnées rectangulaires, il sera possible, dans le cas des coordonnées obliques, de former des

invariants. J'appellerai ainsi des fonctions composées avec les quantités r , d , g et m , et telles que leurs valeurs et leurs formes ne changent pas, lorsqu'on change d'axes de coordonnées.

Ces invariants se déduisent des équations cubiques dont les racines sont les diamètres conjugués des surfaces relatives à la fonction $|b|$. Je me bornerai à écrire les seuls que j'utiliserai par la suite. Ce sont les analogues de ceux qui ont été désignés dans le cas des coordonnées rectangulaires par R , I_1 , I_2 , I_3 , et leurs formes sont bien connues dans le cas de la substitution (27); ils sont :

$$\begin{aligned}
 R &= r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + 2m_1 r_2 r_3 + 2m_2 r_3 r_1 + 2m_3 r_1 r_2, \\
 I_1 &= m_1^{-1} d_1 + m_2^{-1} d_2 + m_3^{-1} d_3 + 2m_2^{-1} g_1 + 2m_3^{-1} g_2 + 2m_1^{-1} g_3, \\
 I_2 &= g_1^2 - d_2 d_3 + g_2^2 - d_3 d_1 + g_3^2 - d_1 d_2 \\
 &\quad + 2m_{23}(g_2 g_3 - g_1 d_1) + 2m_{31}(g_3 g_1 - g_2 d_2) + 2m_{12}(g_1 g_2 - g_3 d_3), \\
 I_3 &= \begin{vmatrix} d_1 & g_3 & g_2 \\ g_3 & d_2 & g_1 \\ g_2 & g_1 & d_3 \end{vmatrix}.
 \end{aligned}
 \tag{34}$$

Si l'on opérait avec la substitution (28), il faudrait changer les coefficients de m en leurs inverses.

§ 3. — Formes canoniques.

J'ai appelé forme canonique d'une fonction générale en coordonnées rectangulaires celle où les coefficients d'indices différents sont égaux et de signes contraires. Je vais montrer qu'on peut simplifier encore cette forme et annuler ces coefficients lorsque la fonction est rapportée à des axes obliques.

Reprenons la fonction

$$x' = |b|x,$$

transformée en celle-ci :

$$\xi' = |\beta|\xi$$

par les substitutions

$$x' = |p|\xi', \quad x = |p|\xi.$$

Il en résulte :

$$|\beta| = |\varpi| |b| |p|.$$

C'est l'équation (11_a) dans laquelle on pose

$$|s| = |p|, \quad q = \varpi,$$

ou bien encore, l'ensemble d'équations représentées dans le tableau (12). On a, sous forme explicite, pour l'un des coefficients, β_{21} par exemple,

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta_{21} = (b_{11}p_{11} + b_{12}p_{21} + b_{13}p_{31})\varpi_{21} \\ \quad + (b_{21}p_{11} + b_{22}p_{21} + b_{23}p_{31})\varpi_{22} \\ \quad + (b_{31}p_{11} + b_{32}p_{21} + b_{33}p_{31})\varpi_{23}; \end{array} \right.$$

en général,

$$\beta_{ij} = \mathfrak{S} \pi_i |b| p_j.$$

Or, il est facile de voir que l'on peut, par un choix d'axes convenables, annuler tous les coefficients dont les deux indices sont différents. Multiplions, en effet, respectivement par ϖ_{21} , ϖ_{21} les équations

$$\beta_{21} = 0 \quad \text{et} \quad \beta_{31} = 0,$$

et retranchons les résultats. Opérons de même sur les autres quantités β , et nous aurons

$$\begin{aligned} \frac{b_{31}p_{12} + b_{32}p_{22} + b_{33}p_{32}}{p_{32}} &= \frac{b_{21}p_{12} + b_{22}p_{22} + b_{23}p_{32}}{p_{22}} \\ &= \frac{b_{11}b_{12} + b_{12}p_{22} + b_{13}p_{32}}{p_{12}}, \end{aligned}$$

ou

$$\frac{\mathfrak{S} B_3 P'_2}{p_{32}} = \frac{\mathfrak{S} B_2 P'_2}{p_{22}} = \frac{\mathfrak{S} B_1 P'_2}{p_{12}} = S;$$

et deux autres groupes d'équations semblables. On tirera de ces équations les neuf valeurs de p_{ij} par la résolution d'équations du troisième degré en S .

L'élimination des quantités p des équations (32) par la même méthode conduirait aux valeurs des ϖ à l'aide d'équations déduites des précédentes par la permutation des indices des lettres β . L'équation cubique resterait la même; ces valeurs de ϖ sont d'ailleurs les inverses de celles de p .

Les trois directions ainsi définies et donnant à la fonction vectorielle sa forme la plus simple, sont les trois diamètres conjugués communs à la quadrique et à l'ellipsoïde de la fonction $|b|$.

Supposons, en effet, l'ellipsoïde de déformation rapporté à trois diamètres conjugués et ayant pour équation

$$\frac{w_1^2}{\beta_1^2} + \frac{w_2^2}{\beta_2^2} + \frac{w_3^2}{\beta_3^2} \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S} \left(\frac{w}{\beta} \right)^2 = 1.$$

C'est le lieu des points primitivement situés sur l'ellipsoïde $v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = 1$, lorsque les coordonnées de ces points deviennent

$$w_{123} = (\beta v)_{123}.$$

Formons l'équation de la quadrique directe définie par la condition que le scalaire des vecteurs v et w soit constant : $\mathfrak{S} v w = 1$. Si nous éliminons v entre les équations précédentes et ce scalaire, nous obtenons

$$\frac{w_1^2}{\beta_1} + \frac{w_2^2}{\beta_2} + \frac{w_3^2}{\beta_3} \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S} \left(\frac{w}{\sqrt{\beta}} \right) = 1.$$

Ces surfaces définissent une fonction vectorielle générale, dont les neuf coefficients seraient donnés par les équations (32), dans lesquelles on remplacerait les b à indices égaux par $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, et les autres par zéro. Elles sont d'ailleurs rapportées à un même système de diamètres conjugués.

On peut donc substituer à une extension suivant trois axes rectangulaires suivie d'une rotation une triple extension suivant trois axes obliques.

Il y a cependant cette remarque à faire que la sphère, lieu primitif des points qui viennent, dans le cas d'axes rectangles, se placer sur un ellipsoïde, doit être remplacée par un ellipsoïde $v_1^2 + v_2^2 + v_3^2 = 1$, possédant trois axes conjugués égaux dans la direction des axes de coordonnées.

DEUXIÈME PARTIE

APPLICATIONS

CHAPITRE I

Énergie de déformation. — Élasticité.

§ 1. — *État actuel de la théorie.*

Le calcul symbolique exposé dans la première partie va nous faciliter l'étude de quelques théories de la physique. Je commencerai par celle de l'élasticité, ou plutôt, des phénomènes statiques qui se présentent lorsqu'un milieu est déformé. Les théorèmes qui en résulteront trouveront en effet à chaque moment leur application dans les chapitres suivants. Mais auparavant, il est nécessaire de préciser quelques définitions, et il y aura avantage à exposer rapidement les hypothèses sur lesquelles s'appuie actuellement la théorie.

Un milieu est dit hétérogène ou homogène relativement à une propriété déterminée suivant que cette propriété varie ou non avec la position du point où on la considère. Dire qu'un milieu est homogène, c'est dire que la fonction vectorielle qui définit cette propriété en fonction d'un vecteur considéré comme variable a ses coefficients constants en tout point du milieu. Je ne m'occuperai, par la suite, que des milieux homogènes et des propriétés de nature vectorielle.

Un milieu est dit isotrope relativement à une propriété lorsque l'ellipsoïde de la fonction vectorielle se réduit à une sphère. Sinon, il est anisotrope.

Dans ce paragraphe et le suivant nous supposerons les axes rectangulaires.

Les déformations l et r rapportées à deux systèmes d'axes différents sont liées par les équations (13) de la première partie.

Il en est de même des pressions résultant de ces déformations, pressions que je désignerai par X ou Ξ suivant qu'elles sont rapportées aux axes x ou ξ . Soient, en effet, P_{123} et π_{123} les composantes suivant les axes x et ξ de la pression s'exerçant sur un plan dont la normale a pour vecteur n ou v , suivant qu'on la rapporte aux x ou aux ξ .

On sait, en effet, par le théorème du tétraèdre, que cette pression est une fonction vectorielle de la direction de la normale dont les coefficients sont les neuf composantes des pressions s'exerçant sur les plans de coordonnées, et qu'on a par suite :

$$P = [X] n, \quad \pi = [\Xi] v.$$

D'autre part, les vecteurs P et π , n et v sont liés par les mêmes relations que celles qui existent entre les coordonnées d'un même point. On a donc

$$x = [p] \xi, \quad P = [p] \pi, \quad n = [p] v,$$

d'où

$$\pi = [p]^{-1} [X] [p] v = [\Xi] v,$$

c'est-à-dire les équations (12).

Or, on admet dans la théorie de l'élasticité que les forces extérieures qui équilibrent les pressions n'ont pas le caractère rotatoire, c'est-à-dire qu'elles ne peuvent équilibrer les couples $X_{21} - X_{12}$. Ceux-ci devant être nuls, les relations précédentes conduisent bien aux relations (13_a).

Les relations entre les pressions et les déformations ont été l'objet des recherches des physiciens depuis Poisson. Le premier il admit entre ces vecteurs une relation vectorielle sextinôme générale à trente-six coefficients, qu'il réduisit à quinze à l'aide d'hypothèses sur les forces moléculaires. Cette simplification revient à supposer symétrique la fonction

$$(1) \quad X = \begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{vmatrix} l$$

en y adjoignant

$$(1_a) \quad \begin{cases} c_{23} = c_{44}, & c_{31} = c_{55}, & c_{12} = c_{66}, \\ c_{14} = c_{56}, & c_{25} = c_{45}, & c_{36} = c_{46} \end{cases} (1).$$

Green admit simplement que la fonction était symétrique. C'est la condition pour qu'après un cycle fermé de déformations le travail élastique effectué soit nul. L'énergie étant le scalaire du demi-produit des vecteurs X et l ,

$$2E = \mathfrak{S} X l$$

est par suite une fonction quadratique homogène de six variables, à vingt et un coefficients réductibles à dix-huit par un choix d'axes convenables (2). Les pressions sont les dérivées de cette fonction par rapport aux variables.

Le nombre de ces coefficients est moindre pour les milieux doués de plans de symétrie ou d'axes d'isotropie.

Un des plans de coordonnées, $x_1 x_2$ par exemple, est dit de symétrie si l'expression de l'énergie n'est pas altérée par le changement de x_3 en $-x_3$ et de u_3 en $-u_3$, c'est-à-dire par le changement de signe de g_1, g_2, r_1, r_2 .

Un plan bissecteur des plans de coordonnées, celui passant par Ox_3 , par exemple, est un plan de symétrie si l'énergie n'est pas altérée par la permutation de x_1 en x_2 et u_1 en u_2 , c'est-à-dire par la permutation de d_1 en d_2, g_1 en g_2 et de r_1, r_2, r_3 en $-r_2, -r_1, -r_3$.

Un axe est d'isotropie d'ordre n si l'énergie n'est pas altérée par une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour de cet axe.

Ces conditions réduisent à neuf, six et trois les constantes d'élasticité des systèmes cristallins à axes rectangles, et à treize, six et cinq celles des systèmes à axes obliques.

(1) l_1, \dots, l_6 représentent ici les trois dilatations d_{111} et les doubles de deux glissements $2g_{111}$.

(2) Haughton, *Transactions of Irish Academy*, 1846. — Rankine : *Transactions of royal Society*, 1855. — De Saint-Venant, *Distribution des élasticités dans un solide anisotrope* (*Journal de mathématiques pures et appliquées*, 1863).

Dans le cas des milieux isotropes, l'expression de l'énergie élastique devant être indépendante des axes devient

$$A I_1^2 + 4 B I_2,$$

I_1, I_2 étant les invariants du § 7, première partie, A et B les carrés des vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales.

Ces simplifications ne furent plus trouvées suffisantes, au moins pour d'autres milieux que la matière pondérable, lorsqu'on voulut rattacher les théories de la lumière et de l'électricité à celle de l'élasticité.

Partant de cette idée que l'anisotropie de l'éther doit être distinguée de celle de la matière pondérable, et qu'elle doit être attribuée aux modifications que produisent, sur un milieu primitivement isotrope, des tractions opérées suivant trois directions rectangulaires, de Saint-Venant arriva aux six relations

$$(2) \quad \left\{ \begin{array}{l} c_{22} + 2c_{44} = \sqrt{c_{22} c_{33}} = \frac{A}{B} c_{44}, \\ c_{33} + 2c_{55} = \sqrt{c_{33} c_{11}} = \frac{A}{B} c_{55}, \\ c_{11} + 2c_{66} = \sqrt{c_{11} c_{22}} = \frac{A}{B} c_{66}. \end{array} \right.$$

Si l'on accepte ces conclusions, l'expression de l'énergie est la somme des quantités

$$(x_1 d_1 + x_2 d_2 + x_3 d_3)^2, \\ x_2 x_3 (g_1^2 - d_1 d_2) + x_3 x_1 (g_2^2 - d_2 d_1) + x_1 x_2 (g_3^2 - d_1 d_2)$$

multipliées respectivement par les constantes A et 4B.

On remarquera que ces quantités contiennent des constantes qui ne dépendent que de la symétrie du milieu, et qu'elles deviennent des invariants si le milieu est isotrope. Quant aux facteurs A et B, ils ne dépendent pas de la symétrie, mais de la nature du phénomène.

Dans les phénomènes statiques d'élasticité concernant les milieux isotropes, ces constantes A et B ne sont pas indépen-

dantes et doivent satisfaire à l'inégalité $2A > B$, afin que l'énergie ne puisse changer de signe pour des valeurs quelconques des déformations. Cette condition, d'après M. Beltrami (*Il nuovo cimento*, 1886) empêche d'expliquer les actions électrostatiques par les déformations d'un milieu élastique conçu comme d'ordinaire.

D'après Sir W. Thomson (*Philos. Mag.*, 1888), lorsqu'on s'adresse à d'autres faits que ceux de l'élasticité statique, ces constantes A et B pourraient être indépendantes.

Il y aurait évidemment intérêt à savoir si l'expression de certains phénomènes élastiques lumineux ou électriques est aussi, pour les milieux anisotropes, la somme de fonctions ne contenant que des constantes dépendant de la symétrie du milieu, multipliées par d'autres constantes qui ne dépendraient que de la nature du phénomène. La séparation des constantes en deux groupes ayant chacun une signification spéciale amènerait une réduction dans leur nombre. C'est cette hypothèse que je me propose de développer afin de déterminer à quels cas elle est applicable.

§ 2. — Symétrie rectangle.

Avant de former, à l'aide des fonctions vectorielles, les énergies spéciales E_1, E_2, \dots dont la somme constituera l'énergie totale de déformation d'un milieu anisotrope à symétrie rectangle ou oblique, je vais d'abord, en me limitant au cas de la symétrie rectangle, les déduire de cette seule considération qu'elles doivent se réduire aux invariants I_1^2, I_2 et R^2 , lorsque le milieu devient isotrope.

Par hypothèse, une quelconque de ces énergies E est une fonction homogène quadratique des neuf variables $\frac{\partial u}{\partial x}$ ou b , ou, ce qui revient au même, des neuf quantités

$$d_{123} g_{123} r_{123}.$$

Les forces élastiques développées lorsque le milieu est déformé, sont les coefficients de $\partial u_{i,j}$, dans la variation de l'intégrale

$$\partial \iiint E d\varpi$$

étendue à tous les éléments $d\varpi$ du milieu. Une intégration par parties la décompose en une intégrale étendue au volume, dans laquelle les coefficients de $\partial u_{i,j}$ sont, en désignant par $X_{i,j}$ les neuf dérivées de E relativement aux variables b ,

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial X_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial X_{13}}{\partial x_3}, \\ \frac{\partial X_{21}}{\partial x_1} + \frac{\partial X_{22}}{\partial x_2} + \frac{\partial X_{23}}{\partial x_3}, \\ \frac{\partial X_{31}}{\partial x_1} + \frac{\partial X_{32}}{\partial x_2} + \frac{\partial X_{33}}{\partial x_3}, \end{array} \right.$$

et en une autre étendue à la surface, dans laquelle les coefficients de $\partial u_{i,j}$ sont, en désignant par n le vecteur unité normal à la surface,

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} X_{11}n_1 + X_{12}n_2 + X_{13}n_3, \\ X_{21}n_1 + X_{22}n_2 + X_{23}n_3, \\ X_{31}n_1 + X_{32}n_2 + X_{33}n_3, \end{array} \right. \text{ ou } [Xn].$$

Les quantités (3) sont les forces élastiques qui font équilibre aux forces d'inertie ou extérieures, forces qui peuvent être nulles. Les forces (4) équilibrent les forces appliquées aux limites du milieu ou aux surfaces de discontinuité.

Les forces d'inertie ou provenant d'agents extérieurs peuvent avoir un caractère rotatoire ou non et, suivant ces cas, sont capables ou non d'équilibrer les couples dus aux pressions tangentielles et dont les composantes sont $X_{i,j} - X_{j,i}$, ... Ces couples seront nuls ou non et, par suite, la fonction X sera symétrique ou non suivant qu'on se trouvera dans un cas ou dans l'autre.

Soit E_b ou E , l'énergie exprimée en fonction des variables b

ou d, g, r ; on a, d'après la définition de X , pour une quelconque de ces quantités

$$X_{11} = \frac{\partial E b}{\partial b_{11}} = \frac{\partial E g}{\partial d_1}, \dots,$$

$$(5) \quad \begin{cases} X_{12} = \frac{\partial E b}{\partial b_{12}} = \frac{\partial E g}{\partial g_3} \frac{\partial g_3}{\partial b_{12}} + \frac{\partial E g}{\partial r_3} \frac{\partial r_3}{\partial b_{12}} = \frac{1}{2} \frac{\partial E g}{\partial g_3} - \frac{1}{2} \frac{\partial E g}{\partial r_3}, \\ X_{21} = \frac{\partial E b}{\partial b_{21}} = \frac{1}{2} \frac{\partial E g}{\partial g_3} + \frac{1}{2} \frac{\partial E g}{\partial r_3}; \end{cases}$$

d'où

$$X_{21} + X_{12} = \frac{\partial E g}{\partial g_3}, \quad X_{21} - X_{12} = \frac{\partial E g}{\partial r_3}.$$

Si donc la fonction est symétrique, il faut que E_g soit indépendant des rotations. Il ne subsiste alors que six tensions liées aux déformations l par une fonction sextinôme $X = |c|_6 l$.

Si elle n'est pas symétrique, on sait qu'elle se décompose en la somme d'une fonction symétrique et d'une fonction gauche

$$X = \frac{|c|_6 + |c|_9}{2} b + \frac{|c|_9 - |c|_6}{2} b.$$

Admettons cette dernière hypothèse, mais supposons le milieu symétrique relativement aux trois plans coordonnés. L'énergie totale peut s'écrire

$$(6) \quad 2E = \left\{ \begin{aligned} & c_{11} d_1^2 + c_{22} d_2^2 + c_{33} d_3^2 + 2c_{23} d_2 d_3 + 2c_{31} d_3 d_1 + 2c_{12} d_1 d_2 \\ & + c_{44} (2g_1)^2 + c_{55} (2g_2)^2 + c_{66} (2g_3)^2 + c_{77} r_1^2 + c_{88} r_2^2 + c_{99} r_3^2. \end{aligned} \right.$$

Cherchons les valeurs que doivent prendre les coefficients, pour que dans le cas d'isotropie, c'est-à-dire si les bissecteurs des plans de coordonnées sont des plans de symétrie, cette expression devienne l'un des invariants I_1^2 , I , ou R^2 .

La condition de symétrie donne à $2E$ la forme

$$(7) \quad 2E = \left\{ \begin{aligned} & c_{11} (d_1^2 + d_2^2 + d_3^2) + 2c_{23} (d_2 d_3 + d_3 d_1 + d_1 d_2) \\ & + c_{44} (|2g_1|^2 + |2g_2|^2 + |2g_3|^2) + c_{77} (r_1^2 + r_2^2 + r_3^2). \end{aligned} \right.$$

Si on ajoute la condition que cette expression doit contenir I au carré, on voit que les trois fonctions cherchées seront nécessairement

$$(8) \quad \begin{cases} 2E' = (\alpha'_1 d_1 + \alpha'_2 d_2 + \alpha'_3 d_3)^2, \\ 2E'' = \alpha''_1 \alpha''_2 (g_1^2 - d_1 d_2) + \alpha''_2 \alpha''_1 (g_2^2 - d_2 d_1) + \alpha''_1 \alpha''_3 (g_3^2 - d_1 d_2), \\ 2E''' = \alpha'''_1 \alpha'''_2 r_1^2 + \alpha'''_2 \alpha'''_1 r_2^2 + \alpha'''_1 \alpha'''_3 r_3^2. \end{cases}$$

Par suite, le double de l'énergie totale est

$$2E = AE' + 4BE' + CE'',$$

A, B, C étant des constantes indépendantes de la symétrie, α' , α'' , α''' étant d'autres constantes liées à la symétrie du milieu. Dans le cas d'un phénomène dont l'énergie est la somme de plusieurs de ces fonctions, il se peut que les α dépendent les uns des autres; c'est ce qu'a admis de Saint-Venant en posant $\alpha = \alpha'$.

Lorsque l'on suppose $\alpha = \alpha' = \alpha''$, les équations qui expriment les tensions en fonction des déformations prennent une signification remarquable; ceci revient en effet à remplacer u et x respectivement par $\sqrt{\alpha}u$ et $\frac{x}{\sqrt{\alpha}}$, c'est-à-dire qu'il faut modifier les trois projections du déplacement suivant trois rapports différents $\sqrt{\alpha_1}$, $\sqrt{\alpha_2}$, $\sqrt{\alpha_3}$, et altérer les unités de mesure suivant ces projections dans trois rapports inverses des précédents.

Dans la théorie de l'élasticité statique, la constante C est égale à zéro. Désignons par P' et P'' les produits $\alpha'_1 \alpha'_2 \alpha'_3$, $\alpha'_1 \alpha'_2 \alpha''_3$, et formons la fonction vectorielle des tensions. On l'obtient en prenant les dérivées relatives à d et $2g$ de la quantité $\frac{A}{2}(AE' + 4BE')$. Ses coefficients sont inscrits dans le tableau qui suit :

	d_1	d_2	d_3	$2g_1$	$2g_2$	$2g_3$
	$A \alpha_1'^2$	$A \frac{P'}{\alpha_3} - 2B \frac{P''}{\alpha_3}$	$A \frac{P'}{\alpha_2} - 2B \frac{P''}{\alpha_2}$	0	0	0
	$A \frac{P'}{\alpha_3} - 2B \frac{P''}{\alpha_3}$	$A \alpha_2'^2$	$A \frac{P'}{\alpha_1} - 2B \frac{P''}{\alpha_1}$	0	0	0
(9)	$A \frac{P'}{\alpha_2} - 2B \frac{P''}{\alpha_2}$	$A \frac{P'}{\alpha_1} - 2B \frac{P''}{\alpha_1}$	$A \alpha_3'^2$	0	0	0
	0	0	0	$B \frac{P'}{\alpha_1}$	0	0
	0	0	0	0	$B \frac{P'}{\alpha_2}$	0
	0	0	0	0	0	$B \frac{P'}{\alpha_3}$

Ces coefficients, que nous désignerons par c_{ij} , satisfont aux équations

$$(10) \quad \begin{cases} c_{33} + 2c_{44} = \sqrt{c_{33}c_{22}}, & c_{31} + 2c_{55} = \sqrt{c_{33}c_{11}}, \\ c_{12} + 2c_{66} = \sqrt{c_{11}c_{22}}, \end{cases}$$

et, si on pose $\alpha' = \alpha''$, aux équations (2) proposées par de Saint-Venant.

Ils peuvent alors se partager en trois groupes, dont deux ont leurs termes proportionnels entre eux et inversement proportionnels aux racines carrées des termes du troisième, comme l'indique la suite des rapports

$$(11) \quad c_{44} : c_{55} : c_{66} = c_{23} : c_{31} : c_{12} = \frac{1}{\sqrt{c_{11}}} : \frac{1}{\sqrt{c_{22}}} : \frac{1}{\sqrt{c_{33}}}.$$

Si α' diffère de α'' , mais si on supprime les indices de ces lettres, ce qui revient à supposer que les bissecteurs des dièdres coordonnés sont des plans de symétrie, l'énergie ne contient plus que deux invariants et deux constantes, $\frac{A}{\alpha'}$ et $\frac{B}{\alpha''}$, et le milieu doit, par définition, être appelé isotrope. Un cristal cubique ne différencierait pas d'une substance non cristallisée au point de vue élastique, bien que la propriété du clivage les rende si distincts. Il se pourrait cependant que le clivage fût complètement indépendant des phénomènes d'élasticité, absolument comme la ténacité d'un corps non cristallisé est indépendante de ses constantes d'élasticité.

Les équations (10) établissent à elles seules la différence entre la théorie de Green et celle fondée sur les invariants, au moins pour les milieux à trois plans de symétrie. La valeur (6) de E peut en effet s'écrire, lorsque les rotations disparaissent,

$$\begin{aligned} & (c_{11}d_1 + c_{22}d_2 + c_{33}d_3)^2 + 4c_{44}(g_1^2 - d_2d_3) + 4c_{55}(g_2^2 - d_3d_1) \\ & \quad + 4c_{66}(g_3^2 - d_1d_2) \\ & + 2(c_{23} + 2c_{44} - \sqrt{c_{22}c_{33}})d_2d_3 + 2(c_{31} + 2c_{55} - \sqrt{c_{33}c_{11}})d_3d_1 \\ & \quad + 2(c_{12} + 2c_{66} - \sqrt{c_{11}c_{22}})d_1d_2, \end{aligned}$$

quantité formée des fonctions E' , E'' et d'une troisième qui s'annule lorsqu'on admet les équations (10).

§ 3. — *Déformations et pressions dans un milieu à symétrie oblique.*

Je vais maintenant examiner si l'emploi des fonctions vectorielles conduit à des résultats plus généraux que ceux trouvés précédemment. Il y a lieu de diviser la question en deux parties. Dans ce premier paragraphe, je chercherai, en partant de l'expression de l'énergie adoptée par Green, si l'emploi des coordonnées obliques, associé à la notion de symétrie, peut conduire à des simplifications dans le nombre des constantes d'élasticité, et à préciser celles que l'on doit adopter pour les milieux cristallins obliques.

Dans le paragraphe suivant, j'étendrai à des milieux obliques l'hypothèse indiquée dans le paragraphe précédent d'énergies distinctes déduites des invariants que l'on rencontre dans les milieux isotropes.

Soient, comme dans la première partie, u et φ les vecteurs représentant le déplacement d'un même point rapporté à deux systèmes d'axes obliques x et ξ . On a vu que ces quantités sont liées par la même fonction oblique $|p|$, c'est-à-dire que l'on a

$$x = |p| \xi \quad \text{et} \quad u = |p| \varphi;$$

que les dérivées $\frac{\partial u}{\partial x}$ ou b , et $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$ ou β , satisfont à l'égalité

$$(11) \quad |p|^{-1} |b| |p| = |\beta|;$$

que, si l'on substitue aux projections obliques u et φ du déplacement leurs projections orthogonales définies par

$$\bar{u} = \backslash m / u \quad \text{et} \quad \bar{\varphi} = \backslash \mu / \varphi,$$

l'égalité précédente devient

$$(11_*) \quad \backslash p | \backslash b | p | = |\beta|;$$

d'où l'on déduit, entre les déformations \bar{l} \bar{r} et $\bar{\lambda}$ $\bar{\rho}$, les relations

$$(11_b) \quad \bar{l} = |\lambda|^{-1} \bar{\lambda}, \quad \bar{r} = |\rho| \bar{\rho}.$$

Désignons par E ou ε l'énergie de déformation, suivant qu'elle est exprimée en fonction des \bar{b} ou des $\bar{\beta}$, par \bar{X} ou $\bar{\Xi}$ les dérivées de ces expressions en \bar{b} ou $\bar{\beta}$, c'est-à-dire par définition, les tensions. Il reste à voir d'après quel type de fonctions vectorielles se transforment ces tensions et quelle est leur signification mécanique.

Supposons que la fonction E ne contienne pas les rotations comme en élasticité statique, et ne soit fonction que des six déformations l . On a

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda_i} = \frac{\partial E}{\partial l_1} \frac{\partial l_1}{\partial \lambda_i} + \frac{\partial E}{\partial l_2} \frac{\partial l_2}{\partial \lambda_i} + \frac{\partial E}{\partial l_3} \frac{\partial l_3}{\partial \lambda_i} + \dots \quad i = 1 \dots 6,$$

ou

$$\bar{\Xi}_i = \bar{X}_1 \omega_1^i + \bar{X}_2 \omega_2^i + \bar{X}_3 \omega_3^i + \dots = |\omega| |\bar{X}|,$$

puisque les dérivées des énergies ne sont autres que les tensions et que l et λ vérifient l'équation (11_b). La résolution de ces équations par rapport à X conduit à l'équation

$$(12) \quad \bar{X} = |\rho| |\bar{\Xi}|,$$

c'est-à-dire à une fonction à la fois transverse et inverse de celle liant les déformations \bar{l} et $\bar{\lambda}$.

Dans le cas où l'énergie contient les rotations, il existe neuf tensions distinctes qui sont les dérivées partielles de l'énergie par rapport aux neuf quantités b .

Par la même méthode que précédemment, on trouve que $\bar{\Xi}$ et \bar{X} sont liés par une fonction vectorielle à neuf termes dont les coefficients $\frac{\partial b_{ij}}{\partial \beta_{ij}}$ s'obtiennent à l'aide de l'équation (11) :

$$(12_a) \quad \bar{\Xi} = |\rho| |\bar{X}| |\rho|.$$

Mais cette dernière conduit à l'équation (12) à la condition d'y remplacer les tensions par les demi-sommes $\frac{X_{21} + X_{12}}{2}$ des tensions symétriques par rapport à la diagonale de leur déter-

minant. Si, de plus, on désigne par $M_i = \bar{X}_{i1} - \bar{X}_{i3}$ les couples formés avec les différences des tensions, on déduit de (12_a) la fonction vectorielle à trois termes

$$(12_b) \quad \bar{M} = \sqrt{p}^{-1} \bar{U}.$$

La relation (12) peut être obtenue à l'aide de considérations purement tirées de la mécanique. Cette méthode, outre qu'elle servira de vérification à la précédente, mettra en évidence le sens qu'il faut attribuer aux tensions \bar{X} .

Désignons par Ξ et X les projections obliques sur les axes des tensions s'exerçant sur les plans de coordonnées;

Par X_{ξ_i} la projection oblique sur ξ_i de la tension s'exerçant sur le plan $x_i x_3$;

Par A_x une aire parallèle à l'un des plans x interceptant sur les plans des ξ des aires $A_{\xi_{i13}}$;

Par x' et ξ' les normales aux plans des axes x et ξ ;

Par le théorème du tétraèdre appliqué à des coordonnées obliques, on a les relations

$$A_{x1} X_{\xi_i} = A_{\xi_1} \Xi_{1i} + A_{\xi_2} \Xi_{2i} + A_{\xi_3} \Xi_{3i}, \quad i = 1, 2, 3.$$

De plus, les projections des aires A_{x_i} et A_{ξ_i} sur ξ'_i étant égales, on a aussi

$$A_{x1} \cos \xi_i x'_1 = A_{\xi_1} \cos \xi_i \xi'_1.$$

La définition de ces quantités p_i donne

$$p_i \cos x_i x'_1 = \cos \xi_i x'_1.$$

et par suite

$$A_{x1} \cos x_i x'_1 p_i = A_{\xi_1} \cos \xi_i \xi'_1.$$

Posons alors

$$\frac{\Xi_{ij}}{\cos \xi_i \xi'_j} = \bar{\Xi}_{ij} \quad \text{et} \quad \frac{X_{ij}}{\cos x_i x'_j} = \bar{X}_{ij},$$

égalités qui définissent les quantités \bar{X} et $\bar{\Xi}$ au point de vue géométrique, et éliminons les aires A des équations précédentes; le résultat est

$$X_{\xi_i} = \cos x_i x'_1 (p_{1i} \bar{\Xi}_{1i} + p_{2i} \bar{\Xi}_{2i} + p_{3i} \bar{\Xi}_{3i}), \quad i = 1, 2, 3.$$

D'autre part, la tension exercée sur un élément de surface se comporte comme un vecteur, et on peut lui appliquer les formules de transformation relative aux vecteurs, ce qui permet d'écrire

$$X_{1i} = p_{i1} X_{\xi_1} + p_{i2} X_{\xi_2} + p_{i3} X_{\xi_3}, \quad i = 1, 2, 3.$$

Il suffit d'éliminer les X_{ξ} entre les deux groupes d'équations qui précèdent en introduisant \bar{X} pour obtenir la relation cherchée entre \bar{X} et $\bar{\Xi}$.

Si on admet le théorème de réciprocité relativement aux tensions X , c'est-à-dire si

$$X_{ij} \cos \xi_j \xi'_i = X_{ji} \cos \xi_i \xi'_j$$

ou

$$\bar{X}_{ij} = \bar{X}_{ji},$$

la relation entre \bar{X} et $\bar{\Xi}$ prend la forme (12) déjà établie

$$\bar{X} = ||p|| \bar{\Xi}.$$

On arrive à des conséquences analogues si l'on considère l'énergie comme une fonction non plus de variables $\frac{\partial u}{\partial x} = b$, mais d'autres que j'écrirai $\frac{\partial u}{\partial x} = \dot{b}$.

Posons, $|a|$ étant la fonction définie au § 1, chapitre II, première partie,

$$u = |p| \varphi, \quad x = |p| \xi, \quad \dot{x} = |a| x, \quad \dot{\xi} = |a| \xi.$$

Le calcul des dérivées conduit entre \dot{b} et la quantité $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$ que j'écrirai $\dot{\beta}$ à la relation

$$\dot{\beta} = |\varpi| \dot{b} |\varpi|,$$

qui ne diffère de (11_a) que par le changement de $|p|$ en $|\varpi|$. On trouvera de même

$$\dot{i} = ||p|| \dot{\lambda}. \quad \dot{r} = |\varpi| \dot{\rho}.$$

Cette autre forme de l'énergie pourra aussi être considérée comme le scalaire des variables \dot{i} et de quantités \dot{X} qui seront les tensions. Ces tensions que l'on désignera par \dot{X} ou $\dot{\Xi}$,

suivant qu'elles seront rapportées aux axes x et ξ , sont reliées par l'équation vectorielle

$$\dot{\mathbf{X}} = |\sqrt{\sigma}| \dot{\Xi}.$$

Elles ont une signification analogue à celle des tensions $\bar{\mathbf{X}}$. Pour former ces dernières, il a fallu considérer le trièdre des x' conjugué du trièdre des x , c'est-à-dire formé avec les normales aux plans des coordonnées x , et projeter orthogonalement sur chaque normale les composantes obliques de la tension s'exerçant sur le plan correspondant des coordonnées x' . Au contraire, les tensions $\dot{\mathbf{X}}$ sont les projections orthogonales sur les axes x des composantes obliques de la tension s'exerçant sur les faces du trièdre x' .

Les déformations et les tensions rapportées à des axes obliques se transforment donc, lorsqu'on passe d'un système d'axes à un autre, absolument comme lorsqu'on opère avec des axes rectangles. Nous pouvons donc adopter pour expression de l'énergie une forme quadratique des déformations à vingt-un coefficients, pareille à celle de Green, mais où les déformations sont prises dans le sens indiqué, c'est-à-dire fournies avec les projections orthogonales du déplacement sur les axes obliques. Cette expression une fois déterminée par des raisons de symétrie pour un milieu donné, on devra, pour les recherches expérimentales à l'aide de la relation (11_a), revenir à des coordonnées rectangles. On trouvera à la fin du paragraphe suivant un exemple de cette transformation.

Pour le moment, je fais remarquer que ce procédé, non seulement diminue dans bien des cas le nombre des constantes d'élasticité, mais fournit un choix bien plus considérable pour les systèmes de constantes à adopter. Le classement des systèmes cristallins peut se faire en effet, de la façon suivante quant au nombre des constantes d'élasticité.

Les milieux ayant trois plans de symétrie rectangle ou oblique dépendent de neuf constantes. Dans le cas des milieux obliques, lorsqu'on sera revenu à des coordonnées rectangles,

on se trouvera en présence de vingt et un coefficients, mais dépendant de neuf paramètres et des angles des axes obliques entre eux et avec les nouveaux axes rectangulaires adoptés.

Ces neuf constantes se réduisent à six ou à trois si un ou deux des bissecteurs des plans coordonnés sont des plans de symétrie. La possibilité de cette réduction est basée conséquemment sur l'application à des coordonnées obliques de la définition du plan de symétrie donnée en coordonnées rectangles.

Il n'y a lieu de considérer un nombre de constantes supérieur à neuf que si le milieu est hémédrique, et il suffit de chercher combien de plans de symétrie sont supprimés par les facettes hémédriques. C'est ainsi que certains cristaux cubiques hémédriques exigeront vingt et une constantes en axes rectangulaires pour leur détermination; pour d'autres, pour les tétraèdres par exemple, il suffira de trois constantes, à la condition de rapporter ces tétraèdres à des axes obliques.

§ 4. — *Énergie élastique dans les milieux à symétrie oblique.* *Discussion.*

Revenons maintenant à l'hypothèse du § 2, consistant à regarder l'énergie des milieux isotropes comme la somme d'invariants. Si, dans ces milieux, les forces dépendent des dérivées $\frac{du}{dx}$, la généralisation la plus simple de cette idée sera de substituer à u et à x des fonctions vectorielles générales de ces quantités, puis de remplacer dans les invariants I_1, I_2, R^2 , les valeurs que prennent les déformations $\frac{du}{dx}$ après cette substitution. On obtiendra ainsi des expressions qui devront représenter dans les milieux anisotropes les énergies spéciales à certains phénomènes attribuables aux déformations du milieu.

Posons

$$\varphi = |q|u \quad \text{et} \quad \xi = |s|^{-1}x,$$

$|q|$ et $|s|$ étant des fonctions générales, et cherchons ce que

deviennent les quantités $\frac{d\varphi}{d\xi}$ après cette double substitution, puis les rotations... formées avec ces dérivées. Le calcul se fera à l'aide du tableau (12) de la première partie. Si nous voulons que ces relations, glissements... se transforment d'après les équations (11_a), nous savons que les fonctions $|q|$ et $|s|$ doivent être transverses l'une de l'autre. Si cette condition est réalisée, on a, en désignant par β et b les dérivées $\frac{d\varphi}{d\xi}$ et $\frac{du}{dx}$,

$$|\beta| = |s| |b| |s|,$$

dont on déduit, entre les relations et les glissements,

$$(13) \quad l = ||q|^{-1}| \lambda, \quad r = |s| \rho, \quad \text{avec} \quad |q| = |s|.$$

Il est entendu qu'on devra employer pour chacun des invariants une paire distincte de fonctions $|q|$ et $|s|$. Mais, pour simplifier l'écriture, je conserverai les mêmes lettres pour les trois invariants, en les affectant de un, deux ou trois accents lorsqu'il sera nécessaire de les distinguer.

Par la substitution (11_a), l'invariant linéaire

$$I_1 = d_1 + d_2 + d_3$$

devient, en désignant par $\mathfrak{S}(Q_1')^{-1}$, $(Q_2')^{-1}$, ..., les scalaires formés avec les colonnes verticales du déterminant de $|q|^{-1}$,

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} \varepsilon' &= \partial_1 \mathfrak{S}(Q_1')^{-2} + \partial_2 \mathfrak{S}(Q_2')^{-2} + \partial_3 \mathfrak{S}(Q_3')^{-2} \\ &+ 2\gamma_1 \mathfrak{S}(Q_2')^{-1}(Q_3')^{-1} + 2\gamma_2 \mathfrak{S}(Q_3')^{-1}(Q_1')^{-1} + 2\gamma_3 \mathfrak{S}(Q_1')^{-1}(Q_2')^{-1} \mathfrak{S}. \end{aligned} \right.$$

Pour le calcul de la transformée de

$$I_2 = g_1^2 - d_2 d_3 + g_2^2 - d_3 d_1 + g_3^2 - d_1 d_2,$$

on a d'abord, pour $g_1^2 - d_2 d_3$ seul,

$$(\gamma_1^2 - \partial_2 \partial_3) q_{11}^2 + (\gamma_2^2 - \partial_3 \partial_1) q_{21}^2 + \dots + 2(\partial_1 \gamma_1 - \gamma_2 \gamma_3) q_{21} q_{31} + \dots,$$

et, en lui ajoutant deux expressions semblables,

$$(14') \quad \left\{ \varepsilon' = \left\{ \begin{aligned} &(\gamma_1^2 - \partial_2 \partial_3) \mathfrak{S} Q_1^2 + (\gamma_2^2 - \partial_3 \partial_1) \mathfrak{S} Q_2^2 + (\gamma_3^2 - \partial_1 \partial_2) \mathfrak{S} Q_3^2 \\ &+ 2(\partial_1 \gamma_1 - \gamma_2 \gamma_3) \mathfrak{S} Q_2 Q_3 + 2(\partial_2 \gamma_2 - \gamma_3 \gamma_1) \mathfrak{S} Q_3 Q_1 \\ &+ 2(\partial_3 \gamma_3 - \gamma_1 \gamma_2) \mathfrak{S} Q_1 Q_2. \end{aligned} \right. \right.$$

L'invariant $R^2 = r_1^2 + r_2^2 + r_3^2$ devient

$$(14'') \left\{ \begin{aligned} \epsilon''' = & \rho_1^2 \mathfrak{S} Q_1^2 + \rho_2^2 \mathfrak{S} Q_2^2 + \rho_3^2 \mathfrak{S} Q_3^2 + \\ & + 2\rho_2\rho_3 \mathfrak{S} Q_2 Q_3 + 2\rho_3\rho_1 \mathfrak{S} Q_3 Q_1 + 2\rho_1\rho_2 \mathfrak{S} Q_1 Q_2. \end{aligned} \right.$$

L'énergie totale sera, d'après notre hypothèse,

$$\epsilon = A\epsilon' + 4B\epsilon'' + C\epsilon'''. \quad (15)$$

Les tensions et les couples qu'elles produisent seront donnés par les dérivées en $\delta\gamma\rho$ et dépendront des vingt-sept coefficients contenus dans les fonctions q' , q'' et q''' .

Plaçons-nous immédiatement dans l'hypothèse admise en élasticité statique, où les tensions sont symétriques, c'est-à-dire où l'on ne considère que les énergies ϵ' et ϵ'' , la première caractérisant la compressibilité du milieu, la deuxième sa rigidité.

La discussion de cette énergie totale revient à celle des fonctions q' et q'' , lesquelles contiennent dix-huit paramètres. Les cas les plus remarquables qui se présentent sont, en commençant par les plus simples :

Premier cas. — Les fonctions $|q'|$ et $|q''|$ sont symétriques et identiques.

Or, on sait (première partie) qu'une fonction symétrique est le produit d'une fonction canonique symétrique par une fonction orthogonale. On posera donc

$$(15) \quad |q|^{-1} \begin{vmatrix} \frac{p_{11}}{K_1} & \frac{p_{12}}{K_2} & \frac{p_{13}}{K_3} \\ \frac{p_{21}}{K_1} & \frac{p_{22}}{K_2} & \frac{p_{23}}{K_3} \\ \frac{p_{31}}{K_1} & \frac{p_{32}}{K_2} & \frac{p_{33}}{K_3} \end{vmatrix} = |K|^{-1} [p],$$

K_{123} étant des constantes, et il en résultera

$$(15_a) \quad |q| = \begin{vmatrix} K_1 p_{11} & K_2 p_{21} & K_3 p_{31} \\ K_1 p_{12} & K_2 p_{22} & K_3 p_{32} \\ K_1 p_{13} & K_2 p_{23} & K_3 p_{33} \end{vmatrix} = [p]^{-1} |K|.$$

Les valeurs de p_{11}, \dots , s'obtiendront en annulant les scalaires $\mathfrak{S} Q_1 Q_2, \dots$. Les scalaires $\mathfrak{S} (Q_1^1)^{-1}, (Q_2^1)^{-1}, \dots$, s'annuleront par cela même, résultat que l'on pouvait obtenir par l'application des formules (4) (première partie), ou encore en remarquant que les ellipsoïdes direct et inverse de $\backslash q/$ ont la même orientation. Or, annuler ces scalaires revient à rapporter ces ellipsoïdes à leurs axes principaux.

Les énergies ε' et ε'' prennent alors les formes (8) du § 2, dans lesquelles on admet $\alpha' = \alpha''$. On retombe ainsi dans l'hypothèse de de Saint-Venant, considérée antérieurement, d'un système de coefficients d'élasticité ne dépendant que de trois paramètres et satisfaisant aux équations (2).

Cette réduction, à la forme normale par un changement d'axes, revient à remplacer

$$(15_b) \quad \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \quad \text{par} \quad \frac{\partial \frac{u_i}{\alpha_i}}{\partial x_i x_i}.$$

Deuxième cas. — Les fonctions $|q'|$ et $|q''|$ sont symétriques distinctes, mais telles que leurs ellipsoïdes ont la même orientation.

Les égalités précédentes sont applicables; la fonction orthogonale est la même dans les produits qu'on identifie aux fonctions q' et q'' , mais les facteurs canoniques diffèrent. Les coefficients d'élasticité sont ceux donnés par le tableau (9) et dépendent de six paramètres.

Réduites à leurs formes normales, les déformations sont, suivant qu'elles mesurent la compressibilité ou la rigidité,

$$(16) \quad \frac{\partial \frac{u_i}{\alpha_i'}}{\partial x_i' x_i'} \quad \text{ou} \quad \frac{\partial \frac{u_i}{\alpha_i''}}{\partial x_i'' x_i''}, \dots$$

Troisième cas. — Les fonctions $|q'|$ et $|q''|$ sont générales, mais ou égales ou inverses ou transverses l'une de l'autre.

La discussion de ce cas va se trouver complètement contenue dans celle du cas suivant absolument général.

Quatrième cas. — Les fonctions $|q'|$ et $|q''|$ sont générales et différentes.

Formons avec les dérivées de l'énergie relative à d et 2γ les fonctions sextinômes représentant les tensions. Pour simplifier l'écriture, je représenterai par ε_{11} , ..., et γ_{11} , ..., les coefficients qui entrent, sous forme de scalaire, dans les expressions ε' et ε'' (14). Ces quantités ε et γ sont les coefficients des ellipsoïdes inverses des fonctions $|q'|^{-1}$ et $|q''|$.

Cette fonction sextinôme, qui lie les tensions aux variables d et 2γ , est représentée par le tableau suivant, dont je n'écris que les termes situés d'un côté de la diagonale, puisqu'il est symétrique :

$$(19) \left\{ \begin{array}{l} \begin{array}{cccccc} d_1 & d_2 & d_3 & 2\gamma_1 & 2\gamma_2 & 2\gamma_3 \\ \hline \varepsilon_{11} & A\varepsilon_{11}^2 & A\varepsilon_{22}\varepsilon_{11} - 2B\gamma_{33} & A\varepsilon_{33}\varepsilon_{11} - 2B\gamma_{22} & A\varepsilon_{23}\varepsilon_{11} + B\gamma_{23} & A\varepsilon_{31}\varepsilon_{11} & A\varepsilon_{12}\varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} & . & A\varepsilon_{22}^2 & A\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} - 2B\gamma_{11} & A\varepsilon_{23}\varepsilon_{22} & A\varepsilon_{31}\varepsilon_{22} + B\gamma_{31} & A\varepsilon_{12}\varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} & . & . & A\varepsilon_{33}^2 & A\varepsilon_{23}\varepsilon_{33} & A\varepsilon_{31}\varepsilon_{33} & A\varepsilon_{12}\varepsilon_{33} - B\gamma_{31} \\ \varepsilon_{23} & . & . & . & A\varepsilon_{23}^2 + B\gamma_{11} & A\varepsilon_{31}\varepsilon_{23} - B\gamma_{12} & A\varepsilon_{12}\varepsilon_{23} - B\gamma_{31} \\ \varepsilon_{31} & . & . & . & . & A\varepsilon_{31}^2 + B\gamma_{22} & A\varepsilon_{12}\varepsilon_{31} - B\gamma_{23} \\ \varepsilon_{12} & . & . & . & . & . & A\varepsilon_{12}^2 + B\gamma_{33} \end{array} \end{array} \right.$$

La réduction de ce système à sa forme normale, c'est-à-dire au moindre nombre de coefficients, est différente suivant qu'on utilise des axes rectangulaires ou obliques.

Dans le premier cas, le seul procédé de réduction est de rapporter à ses axes un des ellipsoïdes que je désignerai par (ε) ou (γ) , suivant que ses coefficients sont les quantités ε ou γ .

Si c'est l'ellipsoïde de compressibilité (ε) qui est rapporté à ses axes, on a

$$\varepsilon_{23} = \varepsilon_{31} = \varepsilon_{12} = 0.$$

Les coefficients C du tableau précédent restent au nombre de quinze, mais ils vérifient les équations (10), et de plus

$$C_{11} = -C_{33}, \quad C_{22} = -C_{33}, \quad C_{33} = -C_{11}.$$

Si, au contraire, on rapporte l'ellipsoïde de rigidité (γ) à ses axes, on a

$$\gamma_{23} = \gamma_{31} = \gamma_{12} = 0.$$

Les vingt et un coefficients diffèrent tous de zéro, mais ne dépendent cependant que de neuf paramètres.

On aura le cas où le milieu a un plan de symétrie en écrivant la condition pour que les ellipsoïdes aient un axe dont la direction soit la même.

Pour réduire les coefficients à six, il faudra que les ellipsoïdes (ε) et (η) aient même direction d'axes; ceci arrivera si les fonctions $|q'|$ et $|q''|$ étant différentes, l'ellipsoïde inverse de l'une est orienté comme l'ellipsoïde direct de la transverse de l'autre. La discussion du troisième cas est par cela même achevée.

Il servirait peu de faire l'énumération des cas où l'un des ellipsoïdes est direct ou a des axes égaux à ceux de l'autre, etc. Je crois plus utile d'appeler l'attention sur les formes normales que peuvent prendre les énergies lorsqu'on les rapporte à des coordonnées obliques.

Les deux fonctions $|q'|$ et $|q''|$ étant quelconques, on peut toujours, par un choix convenable d'axes obliques, ramener le système des coefficients d'élasticité au type (9). Il suffit de rapporter les ellipsoïdes (ε) et (η) au système de diamètres conjugués qui leur sont communs.

On a vu (première partie) que toute fonction vectorielle générale pouvait être considérée comme le produit d'une fonction canonique symétrique par une fonction oblique. Il n'y a qu'une solution si l'on veut que l'ellipsoïde et la quadrique de la fonction aient leurs équations ramenées à la forme canonique, mais il y en a une infinité si l'ellipsoïde seul doit être ramené à cette forme.

$|p|$ étant une fonction vectorielle reliant les axes rectangulaires, auxquels sont rapportés les invariants primitifs, aux axes obliques, auxquels sont rapportés les nouveaux invariants, je poserai

$$|q'|^{-1} = \begin{vmatrix} K'_1 \varpi_{11} & K'_2 \varpi_{21} & K'_3 \varpi_{31} \\ K'_1 \varpi_{12} & K'_2 \varpi_{22} & K'_3 \varpi_{32} \\ K'_1 \varpi_{13} & K'_2 \varpi_{23} & K'_3 \varpi_{33} \end{vmatrix} = |\varpi| |\bar{K}'|$$

$$|q''| = \begin{vmatrix} K_1'' p_{11} & K_1'' p_{21} & K_1'' p_{31} \\ K_2'' p_{12} & K_2'' p_{22} & K_2'' p_{32} \\ K_3'' p_{13} & K_3'' p_{23} & K_3'' p_{33} \end{vmatrix} = \sqrt{\bar{K}''} / \sqrt{p},$$

K' et K'' étant des constantes, les fonctions $|q'|$ et $|q''|$ seront ramenées à des fonctions symétriques et canoniques.

Les six équations obtenues en annulant les scalaires des produits des termes de deux colonnes de $|q'|^{-1}$ et de deux lignes de $|q''|$ détermineront les angles des axes obliques entre eux et avec les axes primitifs.

Il résulte de là que le système le plus général des coefficients d'élasticité en coordonnées obliques et avec l'hypothèse d'énergies déduites de formes invariantes peut toujours prendre la forme (9), ce qui implique d'ailleurs que le milieu a toujours trois plans de symétrie oblique. Ses neuf coefficients vérifient la formule (10) et ne sont fonctions que de six paramètres, plus des trois angles des axes obliques entre eux.

Lorsqu'on réduit le système des coefficients à sa forme normale, les substitutions $|q'|$ et $|q''|$, qui ont transformé les dérivées $\frac{du_i}{dx_j}$, reviennent simplement à remplacer ces dérivées par

$$\frac{\partial \frac{u_i}{\alpha_i}}{\partial x_j' x_j}, \dots, \frac{\partial \frac{\bar{u}_i}{\alpha_i''}}{\partial \alpha_j' x_j}, \dots,$$

\bar{u} étant la projection orthogonale du déplacement sur les axes obliques x , et $\alpha'_{123} \alpha'_{123}$ six constantes, dont trois dépendent de la compressibilité et les trois autres de la rigidité du milieu. La substitution directe de ces quantités dans les invariants I, I_1, R^* donnerait immédiatement les fonctions $\epsilon' \epsilon'' \epsilon'''$.

On peut résumer le contenu de ces § 3 et 4 en les quelques lignes suivantes :

1° Lorsque des cristaux ont des axes obliques, on peut rapporter les déformations, les tensions et les coefficients d'élasticité à des axes obliques, et ces quantités sont liées entre elles par des équations absolument semblables à celles admises

lorsqu'on opère avec des axes rectangles. On obtient une réduction dans les nombres des coefficients en appliquant aux cas d'axes obliques la définition de la symétrie adoptée dans le cas d'axes rectangles. Ce nombre est de neuf s'il y a trois plans de symétrie rectangle ou oblique.

2° Un deuxième mode de réduction consiste à admettre que, dans les milieux anisotropes, l'énergie d'une déformation est la somme de diverses fonctions qui déterminent respectivement la compressibilité, la rigidité et la torsion du milieu. Ces fonctions sont des invariants dans le cas d'un milieu isotrope, et on les déduit de ces invariants, pour les milieux anisotropes, en remplaçant la coordonnée x et le déplacement u par les fonctions vectorielles générales

$$x = |q| \xi, \quad u = |q|^{-1} \zeta.$$

D'après les résultats fournis par le calcul, cette hypothèse implique que le milieu a trois plans de symétrie rectangle ou oblique, et que les coefficients d'élasticité vérifient les trois relations (10) du § 2, dont la raison d'être se trouve ainsi expliquée. Comme dans le premier mode de réduction, les vingt et un coefficients qui subsistent lorsque les axes des coordonnées sont quelconques, ne sont fonctions que de neuf paramètres. Mais ceux-ci ne dépendent que des six longueurs d'axes des ellipsoïdes (ε) et (γ) et de trois angles; d'où résulte la réduction à six paramètres lorsqu'on rapporte le milieu au système de diamètres conjugués communs aux deux ellipsoïdes.

Quel que soit le mode de réduction auquel on s'adresse, il faudra toujours, pour la vérification expérimentale, connaître le système des coefficients rapporté à des coordonnées rectangles. La marche du calcul est la suivante :

Soient α_6 et α_6 les fonctions sextinômes formées avec ces coefficients lorsque le milieu est rapporté à des axes obliques ou rectangles, $|p|$ la fonction qui lie ces systèmes de coordonnées, $\lambda = |p|^{-1}$ celle qui lie les déformations. Si on substitue, dans l'expression de l'énergie exprimée en fonction des α , les

valeurs de λ , les coefficients des variables l dans l'expression transformée seront les coefficients d'élasticité en axes rectangulaires.

Appliquons ce mode de calcul au cas d'un milieu ayant trois axes obliques formant entre eux le même angle de cosinus égal à μ et avec la diagonale principale un angle φ vérifiant la relation (cas du rhomboèdre) :

$$\operatorname{tg}^2 \varphi = 2 \frac{1 - \mu}{1 + 2\mu}.$$

Supposons, de plus, que les faces du rhomboèdre et les bissecteurs de ces faces soient des plans de symétrie; on trouve que les six constantes d'élasticité doivent vérifier, outre la relation $2a_{66} = a_{11} - a_{12}$, obtenue dans la théorie ordinaire, qui n'admet que la symétrie rectangle, les trois suivantes, déduites de l'hypothèse d'une symétrie oblique :

$$\begin{aligned} \operatorname{tang}^2 \varphi &= 2 \frac{a_{66} - a_{12}}{a_{44} - a_{13}}, \\ a_{13} \operatorname{tang}^2 \varphi - a_{12} \operatorname{tang} \varphi - 2a_{12} &= 0, \\ a_{33} \operatorname{tang}^4 \varphi + 2a_{13} \operatorname{tang} \varphi - 4a_{11} &= 0 \quad (1). \end{aligned}$$

A ce premier mode de réduction, adjoignons le deuxième, qui consiste, comme on l'a vu, à admettre que les équations (10) sont vérifiées quels que soient les axes rectangulaires ou obliques, et nous obtenons

$$\left(\frac{a_{41}}{a_{33}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{a_{12}}{a_{13}} = \frac{a_{66}}{a_{44}} = \frac{\operatorname{tang}^2 \varphi}{2}, \quad a_{12} = 0.$$

Voyons maintenant si les faits expérimentaux confirment ou infirment les résultats théoriques obtenus précédemment. En ce qui concerne les milieux isotropes, j'ai été conduit à laisser indéterminé le rapport des vecteurs de propagation des ondes longitudinales et transversales A et B, ce qui est d'accord avec

¹⁾ Voir, pour le calcul développé de quelques cas particuliers, Élie, *Constantes d'élasticité*, loc. cit.

les expériences faites jusqu'ici. Ces expériences montrent, en effet, que la valeur de ce rapport peut varier depuis zéro, comme dans le cas des liquides parfaits, jusqu'à environ $\frac{1}{3}$, comme dans le cas de certains verres.

Les expériences sur les cristaux sont rares, et je ne connais que celles exécutées dans ces dernières années par M. Voigt, à Göttingen, et par M. Pockels.

Elles montrent que les coefficients d'élasticité relatifs aux corps anisotropes ne vérifient ni les équations de Poisson, ni celles de M. de Saint-Venant, ni les équations plus générales (10) du § 2.

L'inexactitude des équations de Poisson s'explique par le peu de généralité des hypothèses qui ont servi à les établir. Pour que les équations de de Saint-Venant soient vérifiées, il faut, dans notre théorie, admettre que les ellipsoïdes de compressibilité et de rigidité, non seulement aient la même orientation, mais encore que les longueurs de leurs axes soient inversement proportionnelles, hypothèse qui semble par trop particulière.

Quant aux équations (10), qui caractérisent notre deuxième mode de réduction, c'est-à-dire l'hypothèse de deux ellipsoïdes distincts définissant l'un la compressibilité, l'autre la rigidité du milieu, elles devraient toujours être vérifiées; et cela quelle que soit l'orientation des axes de coordonnées.

L'allure entre les résultats expérimentaux et celle indiquée par les équations (10) est, il est vrai, la même. Pourtant le désaccord est assez grand, dans certains cas, pour m'empêcher de reproduire aucune donnée numérique.

De ce que le désaccord existe entre l'expérience et la théorie, faut-il considérer cette dernière comme inexacte? ou bien faut-il admettre des incorrections dues aux difficultés de l'expérience? Je ne le pense pas. Sans contester l'exactitude des expériences, on peut, en effet, contester le point de départ dont on est parti pour les exécuter.

Remarquons qu'un coefficient quelconque ne peut être obtenu indépendamment des autres. Il faut le déduire des relations

qu'ils ont entre eux et avec les déformations et les actions mécaniques exercées. Le choix de ces relations a été fait d'après ce principe, admis jusqu'ici sans discussion, que la symétrie cristallographique d'un cristal commandait sa symétrie élastique. Or, c'est là que je veux en venir, on n'est pas en droit d'affirmer *a priori* qu'il y a coïncidence ou même des relations entre les axes cristallographiques et ceux qui définissent sa rigidité et surtout sa compressibilité. La propagation des ondes lumineuses nous offre un exemple d'un cas où la symétrie d'un phénomène ne coïncide pas toujours avec la symétrie du cristal; de plus, la détermination des axes cristallographiques s'appuie principalement sur le mode de clivage du corps. Or, le clivage semble dépendre principalement des propriétés mal connues que l'on désigne sous les noms de ténacité, dureté..., et jusqu'ici aucune relation n'a été établie entre ces propriétés et l'élasticité du corps.

On est conduit ainsi à supposer qu'il n'y a pas de dépendance immédiate entre les données de la cristallographie et de l'élasticité. Ces propriétés élastiques se rattachent, au contraire, intimement aux phénomènes vibratoires de l'acoustique, et il est probable que si l'on pouvait déterminer par l'expérience les surfaces d'ondes relatives aux vibrations longitudinales et transversales, on aurait en mains le moyen le plus sûr de fixer les valeurs des coefficients d'élasticité.

Ces considérations me semblent suffisantes pour nous empêcher de rejeter d'une façon définitive une théorie qui apporterait avec elle une si notable simplification dans la recherche des coefficients d'élasticité.

CHAPITRE II

Piézoélectricité et pyroélectricité.

§ 1. — *Hypothèse relative à la distribution de l'électricité sur les molécules d'un cristal. Classification des milieux piézoélectriques résultant de cette hypothèse.*

Les expériences les plus précises relatives à la piézoélectricité ont été faites par MM. J. et P. Curie. En 1880, ils ont montré qu'un cristal de tourmaline comprimé parallèlement à l'axe ternaire dégage des électricités égales et de signes contraires aux extrémités de cet axe; que les signes de cette électricité sont renversés si on le décomprime, et que la quantité déagée est proportionnelle à la pression. La compression d'un cristal de quartz suivant son axe ternaire ne produit aucun dégagement d'électricité; mais soit qu'on le comprime suivant l'un de ses trois axes binaires, soit qu'on le décomprime perpendiculairement à ses axes, on obtient un dégagement d'électricité de même signe, dans les deux cas, sur les faces perpendiculaires à l'axe binaire. Si s est la surface qui dégage l'électricité, p la pression par unité de surface, la quantité déagée est égale à $Ks.p$. K est une quantité constante dans les cas précités, mais qui en général dépend de la direction de la pression et de la direction de la surface pressée lorsqu'on fait varier cette surface. Je renverrai au traité de cristallographie de M. Mallard pour plus de détails sur cet ordre de faits et pour l'exposé des principes de cristallographie dont j'aurai à faire usage.

Dans ce chapitre, je me propose la résolution du problème suivant : *Étant donné un système de pressions quelconques agissant sur un milieu piézoélectrique, déterminer en grandeur et direction le dégagement d'électricité qui en*

résulte. Je m'appuierai, pour la solution du problème, sur cette notion qu'un corps est composé de molécules dont la forme peut être précisée dans certains cas. Bien que ce genre de considération puisse être écarté, je le conserverai, parce que c'est le procédé qui m'a conduit à la solution de la question, et que, de plus, il a l'avantage de fixer *a priori* les valeurs des coefficients piézoélectriques, valeurs que l'expérience devra vérifier. Le mot *molécule* ayant été employé dans des sens très divers, il est indispensable de déterminer le sens que je lui donne ici.

Les molécules seront pour nous des surfaces tracées autour d'un point, et dont les rayons vecteurs représenteront comment une propriété vectorielle d'un corps est distribuée autour du point. S'il s'agit de symétrie, par exemple, ces surfaces devront posséder la symétrie du milieu; s'il s'agit d'une propriété scalaire, elles devront être les surfaces équipotentiellles relatives à cette propriété. Elles ne sont assujetties, dans un milieu homogène, qu'à être toutes égales et pareillement orientées. Il n'y a à s'occuper ni de leur nombre, ni de leur grandeur, ni de leur pénétration mutuelle; les centres de chacune d'elles forment un milieu continu, condition nécessaire pour que le calcul différentiel soit applicable à l'étude des phénomènes.

J'admettrai avec Sir W. Thomson que tout cristal piézo-électrique est, à l'état neutre, dans un état de polarisation; en entendant par là que chaque molécule matérielle à l'état neutre est associée à une certaine quantité de substance électrique ou d'éther, que la distribution de cet éther à la surface est absolument la même que celle distribuée sur un corps conducteur de dimensions finies semblables à la molécule, qu'enfin cette distribution est indépendante de celle des molécules voisines. Quant à la forme de la molécule, elle n'est assujettie qu'à avoir la symétrie du milieu cristallin.

Ces hypothèses conduisent aux conclusions suivantes :

Supposons le milieu et, par suite, ses molécules soumis à une déformation générale consistant, comme on l'a vu, en trois

dilatations transformant une sphère tracée autour d'un point en un ellipsoïde, et considérons : 1° le centre de gravité du polyèdre supposé homogène ; 2° le centre électrique, c'est-à-dire celui obtenu en assimilant à de la matière pondérable les quantités d'électricité distribuées à la surface de la molécule, et en cherchant leur centre de gravité.

Deux cas se présentent alors : 1° ou la surface moléculaire a un centre géométrique de figure, et alors le centre de gravité et le centre électrique coïncident avant comme après la déformation ellipsoïdale, car les masses matérielles ou électriques situées aux extrémités d'un diamètre se sont modifiées dans le même rapport et sont restées symétriques ; 2° ou la molécule n'est pas centrée, et alors tandis que le centre de gravité n'a pas changé, le centre électrique s'est déplacé relativement à lui.

Pour rendre ces idées sensibles, il suffit de considérer un tétraèdre régulier recouvert d'une couche d'électricité en équilibre sur sa surface. Toute élongation du tétraèdre suivant une hauteur aura pour résultat de déplacer l'électricité vers le sommet correspondant ; c'est le déplacement relatif des deux centres que j'identifierai avec la quantité que Maxwell a appelé le déplacement électrique, et dont il a désigné les composantes par f , g , h .

Au fond, c'est formuler d'une façon plus précise la règle posée par MM. Curie que l'électricité positive dégagée par la compression d'un cristal se porte vers le côté le plus pointu.

C'est, de plus, une application de ce théorème dû à Liouville ⁽¹⁾ que le centre de gravité d'un ensemble de masses électriques est le même que le centre de gravité de la couche équipotentielle qu'on peut leur substituer.

Avant d'entrer dans le détail des calculs, une dernière remarque est nécessaire : c'est que la dyssymétrie cristallographique

(1) *Reprint of papers on Electrostatics*, de Sir W. Thomson.

n'implique pas nécessairement la dyssymétrie électrique. Si, par exemple, les extrémités d'un axe d'un cristal sont pourvues de facettes constituant des angles polyèdres qui ne sont pas symétriques l'un de l'autre relativement à un plan perpendiculaire à cet axe, mais si ces angles peuvent être rendus tels par une rotation de l'un d'eux autour de l'axe, nous admettrons que ces axes sont symétriques au point de vue électrique, puisque la quantité d'électricité distribuée sur les deux sera la même.

Pour éviter des redites, je vais procéder immédiatement à l'énumération des types de cristaux pouvant donner naissance à la piézoélectricité. Les cristaux centrés, et par suite les substances isotropes, étant exclus, certaines formes hémiedriques seront seules à considérer.

Dans le système cubique, il ne reste alors que les formes dont la symétrie est représentée par les symboles cristallographiques qui suivent :

- $3L^2 4L^3 6L^2 OC O\pi OP$ (non observée), hémiedrie holoaxe,
 (a) $3L^2 4L^3 OL^2 OC O\pi 6P$ (boracite), antihémiedrie.
 (a_1) $3L^2 4L^3 OL^2 OC O\pi OP$ (chlorate de soude), tétartoédrie.

La première est à rejeter, car d'après la remarque faite précédemment, les sommets opposés, dyssymétriques au point de vue géométrique, peuvent le devenir par une rotation de l'un d'eux autour de la ligne qui les joint. Les deux autres formes doivent présenter quatre axes piézoélectriques suivant la hauteur d'un tétraèdre régulier, c'est-à-dire quatre axes dont les extrémités sont différentes au point de vue électrique.

Dans le système sénaire, des trois hémiedries holoaxes

$$\begin{aligned} \Delta^6 3L^2 3L'^2 OC OP OP', \\ \Delta^6 OL^2 OC 3P 3P', \\ \Delta^6 OL^2 OC OP, \end{aligned}$$

la première a ses sommets symétriques au point de vue électrique; la deuxième a six axes piézoélectriques distribués

autour d'un septième, l'axe du cristal, et la troisième les mêmes six axes alternativement de signes contraires.

Les hémiedries

$$\Delta^3 3L^2 OC \pi 3P',$$

$$\Delta^3 OL^2 OC \pi,$$

présentent trois axes piézoélectriques espacés de 120° dans un même plan. Mais ces cinq formes n'ont pas été rencontrées.

Dans le système rhomboédrique, on a

(b) $\Delta^3 3L^2 OC OP$ (quartz), hémiedrie holoaxe.

qui a trois axes à 120° l'un de l'autre dans un même plan;

(b₁) $\Delta^3 OL^2 OC 3P$ (tourmaline), antihémiedrie,

et

$\Delta^3 OL^2 OC OP$ (non observée), tétartoédrie,

qui ont trois axes rangés symétriquement autour d'un quatrième : l'axe du cristal.

Dans le système quadrique, en rejetant

$$\Delta^4 4L^2 OC O\pi OP \text{ (hémiedrie holoaxe),}$$

qui n'a pas de sommets électriques distincts, il reste les hémiedries

$$\Delta^4 OL^2 OC 4P \text{ ou } OP \text{ (non observée),}$$

qui offre huit ou quatre axes piézoélectriques rangés autour d'un cinquième : l'axe du cristal, et

(c) $\Delta^2 2L^2 OC O\pi 2P$ ou OP (cuivre pyriteux), antihémiedrie,

qui a quatre axes dirigés suivant les hauteurs d'un tétraèdre isocèle.

Dans le système orthorhombique, on a les formes

(d) $3L^2 OC OP$ (sel de seignette), hémiedrie holoaxe,

qui a quatre axes dirigés comme les hauteurs d'un tétraèdre isocèle, et

(d₁) $L^2 OC OP$ (calamine), antihémiedrie,

qui, outre quatre axes dirigés vers une même région, en présente un cinquième : l'axe binaire du cristal.

Dans le système binaire, les hémiedries

$$(e) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta^2 \text{ OC OP (sucre), hémiedrie holoaxe,} \\ \text{O}\Delta^2 \text{ OC P (non observée), antihémiedrie,} \end{array} \right.$$

ne peuvent avoir que deux axes piézoélectriques.

Enfin, le système asymétrique

$$\text{OL OC OP (non observé)}$$

ne pourrait avoir qu'un seul axe.

Ces résultats se déduisent de l'hypothèse admise et montrent qu'en général les axes piézoélectriques sont des directions rangées symétriquement autour d'une autre qui peut être elle-même un axe piézoélectrique.

§ 2. — *Fonctions vectorielles liant le déplacement électrique aux déformations ou aux pressions.*

Pour passer de ces vues générales à l'établissement des équations qui déterminent le dégagement de l'électricité en fonction des pressions exercées dans le milieu, il ne faudrait rien moins que connaître, non seulement la distribution électrique à la surface de la molécule, mais encore la nouvelle distribution lorsque la molécule est déformée; mais on peut tourner cette difficulté par l'artifice suivant :

Ne laissons subsister du cristal considéré que les directions des axes piézométriques, dont l'intersection commune sera prise pour origine. Portons sur ces droites, à partir de l'origine, des longueurs égales, et imaginons aux extrémités de ces longueurs des masses électriques que l'on déterminera par des raisons de symétrie. Ces masses devront remplacer la distribution électrique sur la surface de la molécule non déformée. J'appellerai pôles les extrémités de ces droites, et pôle positif de l'une d'elles celle des deux extrémités qui aboutit au plus aigu des deux sommets qu'elle rencontre.

Supposons qu'il se produise une déformation générale transformant la sphère décrite autour d'un point en un ellipsoïde. J'admettrai que la nouvelle distribution électrique sur la molécule peut être remplacée par un accroissement des masses électriques des pôles, et que cet accroissement est mesuré par la distance infinitésimale de sa position primitive sur la sphère au point où son rayon vecteur perce l'ellipsoïde transformé de cette sphère.

Soient alors les coordonnées et la masse d'un pôle représentées par les lettres x_{123} et q , et Σ le symbole d'une sommation étendue aux n pôles, ∂ celui d'un accroissement infinitésimal, y_{123} les coordonnées du centre de gravité des masses q , Q la masse totale. On a

$$Qy_1 = \Sigma qx_1, \quad Qy_2 = \Sigma qx_2, \quad Qy_3 = \Sigma qx_3,$$

avant la déformation, et

$$(y_1 + \partial y_1)Q = \Sigma (x_1 + \partial x_1) (q + \partial q), \dots$$

après la déformation; or on a

$$Q = \Sigma q = \Sigma (q + \partial q);$$

d'où

$$Q \partial y_1 = \Sigma (x_1 \partial q + q \partial x_1), \dots$$

Admettons que $\Sigma q \partial x_1$ soit négligeable relativement à $\Sigma x_1 \partial q$, ce qui revient à dire qu'à des déformations très petites correspondent des dégagements finis d'électricité, ou encore qu'une couche électrique *rigide* sur la molécule conserve le même centre de gravité lorsqu'on déforme infiniment peu cette surface.

Notre hypothèse fondamentale consiste à assimiler ∂y au déplacement électrique et à écrire

$$f_1 = \frac{\Sigma x_1 \partial q}{Q}, \dots$$

Pour un milieu homogène et un système de pressions le même en tout point, ce déplacement est constant. Par suite,

la densité électrique en volume, c'est-à-dire la convergence de f , est nulle partout :

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \frac{\partial f_3}{\partial x_3} = 0.$$

La densité superficielle aux surfaces-limites du corps ou de discontinuité est, par définition, la projection du déplacement sur la normale dn à l'élément $d\sigma$ de ces surfaces.

La quantité totale d'électricité dégagée sur cette surface sera donc, f et n étant les vecteurs du déplacement et de la normale,

$$\iint \mathbf{S} \cdot f \cdot n \cdot d\sigma,$$

ou explicitement,

$$\iint (f_1 n_1 + f_2 n_2 + f_3 n_3) d\sigma,$$

et si la surface est plane et indéfinie,

$$\mathbf{S} \cdot f \cdot \cos \overline{nf}.$$

Il faut encore obtenir les valeurs ∂q des accroissements des masses électriques de chaque pôle. Considérons pour cela un deuxième système d'axes rectangles ξ_{123} lié au premier par la fonction $[p]$:

$$\xi = [p]x,$$

et l'équation

$$\xi_1^2 (1 + \varepsilon_1)^2 + \xi_2^2 (1 + \varepsilon_2)^2 + \xi_3^2 (1 + \varepsilon_3)^2 = R^2,$$

de l'ellipsoïde sur lequel sont venus se placer les points de la sphère $\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 = R^2$, lorsqu'une déformation a réduit les coordonnées de ξ à $\frac{\xi}{1 + \partial}$, les ∂ étant des quantités de signes quelconques assez petites pour qu'on puisse négliger leurs carrés.

Rapportée aux axes primitifs, cette équation devient

$$(1) \quad \left\{ \begin{aligned} & x_1^2 [1 + 2(p_{11}^2 \partial_1 + p_{21}^2 \partial_2 + p_{31}^2 \partial_3)] + \dots \\ & + 4x_2 x_3 (p_{12} p_{13} \partial_1 + p_{22} p_{23} \partial_2 + p_{32} p_{33} \partial_3) + \dots = R^2. \end{aligned} \right.$$

On aura le rayon vecteur ρ de cet ellipsoïde suivant une direction piézoélectrique quelconque, de cosinus directeurs α_{123} , en y faisant $x_{123} = \rho \alpha_{123}$, ce qui donne

$$\frac{R^2}{\rho^2} = 1 + 2(p_{11}x_1 + p_{12}x_2 + p_{13}x_3)^2 \partial_1 + 2(p_{21}x_1 + p_{22}x_2 + p_{23}x_3)^2 \partial_2 + 2(p_{31}x_1 + p_{32}x_2 + p_{33}x_3)^2 \partial_3,$$

ou

$$\frac{R^2}{\rho^2} = 1 + 2(\mathfrak{S}P_1 A)^2 \partial_1 + 2(\mathfrak{S}P_2 A)^2 \partial_2 + 2(\mathfrak{S}P_3 A)^2 \partial_3.$$

Prenons l'inverse de cette quantité, effectuons la division, puis l'extraction de la racine, en négligeant ∂^2 , et nous obtenons, en soustrayant le résultat de R , l'accroissement du rayon vecteur, et par définition l'accroissement d'électricité du pôle considéré :

$$\frac{dq}{R} = \frac{R - \rho}{R} = (\mathfrak{S}P_1 A)^2 \partial_1 + (\mathfrak{S}P_2 A)^2 \partial_2 + (\mathfrak{S}P_3 A)^2 \partial_3,$$

où A et P_{123} sont les vecteurs ayant pour composante α_{123} et les termes des diverses lignes de $[p]$ d'après les notations du premier chapitre.

Si l'on ordonne le développement de cette expression par rapport à α , on trouve pour coefficients de $\alpha_1^2 \dots \alpha_2 \alpha_3 \dots$ les dilatations et les glissements définis au § 5 de la première partie. Car on a, en vertu des équations (13) du § 6, puisque ∂_{123} représentent les dilatations principales suivant les axes ξ ,

$$(2) \quad \partial_1 p_{1i}^2 + \partial_2 p_{2i}^2 + \partial_3 p_{3i}^2 = d_i, \quad \partial_1 p_{1i} p_{1j} + \partial_2 p_{2i} p_{2j} + \partial_3 p_{3i} p_{3j} = g_{ij},$$

Formons ensuite les valeurs de f_{123}

$$f_i = \frac{\sum x_i \partial q}{Q} \quad \text{ou} \quad \frac{\sum R \alpha_i \partial q}{Q},$$

en posant

$$R = 1, \quad Q = 1,$$

et pour abréger,

$$\sum \alpha_i^2 = A_i^2, \quad \sum \alpha_i^2 = A_i^2 A_j, \quad \sum \alpha_i \alpha_j \alpha_k = A_i A_j A_k.$$

Les valeurs définitives de f_{123} sont

$$(3) \begin{cases} f_1 = A_1^3 d_1 + A_2^2 A_1 d_2 + A_3^2 A_1 d_3 + A_1 A_2 A_3 2g_1 + A_1^2 A_3 2g_2 + A_1^2 A_2 2g_3, \\ f_2 = A_1^2 A_2 d_1 + A_2^3 d_2 + A_3^2 A_2 d_3 + A_2^2 A_3 2g_1 + A_1 A_2 A_3 2g_2 + A_2^2 A_1 2g_3, \\ f_3 = A_1^2 A_3 d_1 + A_2^2 A_3 d_2 + A_3^3 d_3 + A_3^2 A_2 2g_1 + A_3^2 A_1 2g_2 + A_1 A_2 A_3 2g_3. \end{cases}$$

Le vecteur f est donc une fonction vectorielle sextinôme, mais incomplète et non symétrique des déformations. En désignant par $l_1 \dots l_6$ les six variantes d et g , je l'écrirai symboliquement

$$f = |A|_{\frac{2}{3}} l,$$

et l'appellerai une fonction vectorielle fractionnaire. Nous admettrons, d'autre part, que l'on a entre les déformations et les tensions l et X les relations

$$X = |c|_{\frac{1}{6}} l, \quad \text{d'où} \quad l = |c|_{\frac{1}{6}}^{-1} X,$$

et, par suite,

$$(3_a) \quad f = |A|_{\frac{2}{3}} |c|_{\frac{1}{6}}^{-1} X, \quad \text{soit} \quad f = |q|_{\frac{2}{3}} X,$$

c'est-à-dire que le déplacement électrique est une fonction sextinôme incomplète des tensions. Remarquons que l'inversion des fonctions vectorielles telles que (3) ne donne la valeur des six quantités l ou X en fonction des trois variables f que si les quantités sont, en outre, liées par trois équations. Dans le cas présent, les quantités peuvent s'exprimer par les équations (2) à l'aide des trois tensions ou dilatations principales. Ces dernières sont donc simplement liées au déplacement électrique par une fonction linéaire à trois termes.

Ce résultat aurait pu être posé *a priori*; il suffit, en effet, d'admettre que les composantes du déplacement électrique sont des fonctions linéaires des déformations et, par suite, des tensions. Mais les coefficients dépendent des angles que font entre eux les axes piézoélectriques et les tensions, et doivent être déterminés par l'expérience. Notre méthode a l'avantage de déterminer les valeurs de ces coefficients.

§ 3. — Application de la méthode.

Pour appliquer la méthode, je considère, en premier lieu, les cristaux dont la molécule a la symétrie de l'octaèdre ou du sphénoèdre, comme le chlorate de soude, le cuivre pyriteux, le sel de seignette; cas : (a), (c) et (d) du § 1.

Soient

$$\begin{array}{ccc} x_1 & x_2 & x_3 \\ -x_1 & -x_2 & x_3 \\ x_1 & -x_2 & -x_3 \\ -x_1 & x_2 & -x_3 \end{array}$$

les cosinus directeurs des rayons vecteurs joignant le centre pris pour origine aux quatre sommets d'un tétraèdre isocèle. Je supposerai ces sommets chargés de masses égales à l'unité avant la déformation. On vérifie que les coefficients A sont tous nuls, sauf $A_1 A_2 A_3$, qui vaut $\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3$, produit que je désignerai par α . Par suite, on a

$$f_{123} = \alpha l_{123}.$$

Les cristaux considérés n'ayant pas trois plans de symétrie rectangle, il est douteux qu'on puisse leur appliquer le système des coefficients (9), § 2 du chapitre précédent. Je l'adopterai néanmoins, puisqu'il s'agit surtout d'éclairer la méthode. On a donc X_1, \dots, X_6 désignant les tensions :

$$X_1 = c_{11} l_1, \quad X_2 = c_{22} l_2, \quad X_3 = c_{33} l_3.$$

Introduisons les pressions principales $\Xi_1 \Xi_2 \Xi_3$ en fonction desquelles ces tensions X peuvent s'exprimer à l'aide des formules (13) du § 6, chapitre 1, et nous obtenons

$$f_1 = \frac{\alpha}{c_{11}} (p_{11} p_{11} \Xi_1 + p_{22} p_{22} \Xi_2 + p_{33} p_{33} \Xi_3),$$

$$f_2 = \frac{\alpha}{c_{22}} (p_{11} p_{11} \Xi_1 + p_{22} p_{22} \Xi_2 + p_{33} p_{33} \Xi_3),$$

$$f_3 = \frac{\alpha}{c_{33}} (p_{11} p_{11} \Xi_1 + p_{22} p_{22} \Xi_2 + p_{33} p_{33} \Xi_3).$$

Considérons un espace anisotrope, limité par une sphère, soumis suivant un diamètre quelconque de direction n_{123} à une pression Ξ_1 , les autres pressions Ξ_2, Ξ_3 étant nulles. Les équations précédentes deviennent

$$(4) \quad f_1 = \frac{\alpha}{c_{44}} n_1 n_3 \Xi_1, \quad f_2 = \dots$$

Le dégagement d'électricité est donc nul si ce diamètre est un des axes binaires du tétraèdre, et maximum si ses cosinus satisfont à

$$\pm \frac{n_1}{c_{44}} = \pm \frac{n_2}{c_{55}} = \pm \frac{n_3}{c_{66}}.$$

Il se confond, dans ce cas, avec les hauteurs du tétraèdre si celui-ci est régulier, et il est facile d'en déduire le plan de nulle électricité.

J'appelle surface piézoélectrique le lieu des extrémités du déplacement électrique f , lorsque l'extrémité du vecteur représentant la pression unique Ξ_1 décrit une sphère. Elle est le résultat de l'élimination du vecteur n entre les équations (4) et $n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 1$, et s'écrit

$$K_1 f_2^2 f_3^2 + K_2 f_1^2 f_3^2 + K_3 f_1^2 f_2^2 = 1, .$$

K_{123} étant des constantes.

Si ces constantes sont égales, comme dans le cas d'une anisotropie dépendant du système cubique, c'est une surface qui se déduit simplement de la surface de Steiner.

Je ferai remarquer que si les quantités α sont les cosinus directeurs des rayons vecteurs relatifs aux sommets d'un polyèdre régulier, l'application des formules précédentes conduira à des surfaces ayant les mêmes symétries que ce polyèdre.

J'appelle surface projetante piézoélectrique le lieu des extrémités du déplacement électrique f projeté sur la direction de la pression principale unique Ξ_1 supposée constante et prenant toutes les directions possibles.

Son rayon vecteur r mesure la quantité d'électricité dégagée sur les faces d'un cristal taillé perpendiculairement à ce rayon

vecteur, lorsqu'on le comprime dans la direction de ce rayon. On obtient cette surface en coordonnées polaires en éliminant f_{123} entre les équations (4) et

$$r = f_1 n_1 + f_2 n_2 + f_3 n_3 \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S}.fn.$$

En coordonnées cartésiennes, elle s'écrit

$$(f_1^2 + f_2^2 + f_3^2)^2 = f_1 f_2 f_3 \times \text{const.}$$

Un autre cas mieux étudié au point de vue expérimental est celui du quartz, c'est-à-dire des hémiedries des systèmes sénaires et rhomboédrique présentant trois axes électriques à 120° dans un plan (cas (b) de la classification).

J'admettrai que les trois pôles situés dans un même plan sont chargés, avant la déformation, de masses électriques égales à l'unité par raison de symétrie. Les directions de leurs rayons vecteurs sont

$$\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0. \end{array}$$

Les coefficients de $|A|$ seuls différents de zéro sont

$$-A_1^2 A_3 = A_2^3 = \frac{3}{4},$$

ce qui donne pour le déplacement

$$f_1 = -\frac{3}{4} 2g_3, \quad f_2 = \frac{3}{4} (-d_1 + d_3), \quad f_3 = 0.$$

On obtient des résultats concordant avec les expériences en adoptant les coefficients du système sénaire :

d_1	d_2	d_3	$2g_1$	$2g_2$	$2g_3$	
c_{11}	c_{12}	c_{13}	0	0	0	X_1
	c_{11}	c_{13}	0	0	0	X_2
		c_{33}	0	0	0	X_3
			c_{11}	0	0	X_4
				c_{11}	0	X_5
					$\frac{c_{11}-c_{12}}{2}$	X_6

d'où

$$X_1 - X_2 = c_{66}(d_1 - d_2).$$

Posons

$$\frac{3}{4} \frac{1}{c_{66}} = c,$$

on a

$$f_1 = -2cX_6, \quad f_2 = -c(X_1 - X_2), \quad f_3 = 0,$$

ou

$$\begin{aligned} f_1 &= -2c(p_{11}p_{12}\Xi_1 + p_{21}p_{22}\Xi_2 + p_{31}p_{32}\Xi_3), \\ f_2 &= -2c[(p_{11}^2 - p_{12}^2)\Xi_1 + (p_{21}^2 - p_{22}^2)\Xi_2 + (p_{31}^2 - p_{32}^2)\Xi_3], \end{aligned}$$

en exprimant les X en fonction des pressions principales Ξ .

Supposons que la pression principale Ξ_1 existe seule, les autres étant nulles, et posons

$$p_{11} = \cos\omega \sin\theta, \quad p_{12} = \sin\omega \sin\theta, \quad p_{13} = \cos\theta,$$

θ étant l'angle de cette pression avec Ox_3 , et ω celui de sa projection sur le plan Ox_1x_2 avec Ox_1 . On a alors

$$\begin{aligned} f_1 &= -c\Xi \sin 2\omega \sin^2\theta, \quad f_2 = -c\Xi \cos 2\omega \sin^2\theta, \quad f_3 = 0, \\ f_1^2 + f_2^2 &= c^2 \Xi^2 \sin^4\theta. \end{aligned}$$

La surface piézométrique est donc (lorsque θ varie) celle d'un cercle. Autrement dit, une compression constante en grandeur, variable en direction et dans le plan des axes électriques ($\theta = 90^\circ$), dégage une quantité constante d'électricité (proportionnelle à cette pression). La direction du déplacement électrique α est donnée par $\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} 2\omega$, et fait un angle droit ou nul avec celle de la pression, suivant que cette dernière est perpendiculaire ou se confond avec l'un des axes piézoélectriques. Si celle-ci, confondue d'abord avec l'axe Ox_1 , tourne autour de l'origine d'un angle ω de Ox_1 vers Ox_2 , le déplacement électrique, d'abord dirigé suivant la direction négative de Ox_2 , tourne vers la direction négative de Ox_1 d'un angle double 2ω . Ces résultats sont bien d'accord avec les expériences effectuées par MM. Curie sur des lames de quartz taillées dans diverses directions, et par M. Röntgen sur une sphère de quartz.

On obtiendra la quantité d'électricité dégagée sur la face d'une lame taillée perpendiculairement à la direction de cosinus p_{11} , p_{12} , p_{13} , et comprimée suivant cette direction, en cherchant le rayon vecteur r de la surface projetante piézoélectrique. Sa valeur est

$$v = f_1 p_{11} + f_2 p_{12} = -a \Xi (3 \cos^2 \omega - \sin^2 \omega) \sin \omega \sin^2 \theta.$$

L'examen des divers systèmes cristallins a montré (§ 1) que les axes piézométriques étaient symétriquement rangés autour d'un axe principal. Je me bornerai à énoncer les résultats relatifs aux cas de trois et six axes.

1° Trois axes de masses égales à l'unité, symétriques autour d'un quatrième de masse m .

COORDONNÉES DES PÔLES.				MASSES.
0	0	1		m
0	μ	λ		1
$\frac{\sqrt{3}}{2} \mu$	$-\frac{\mu}{2}$	λ		1
$-\frac{\sqrt{3}}{2} \mu$	$-\frac{\mu}{2}$	λ		1,
				$\lambda^2 + \mu^2 = 1.$

DÉPLACEMENT ÉLECTRIQUE.

$$f_1 = \frac{3}{4} \mu^2 2(2\lambda g_2 - \mu g_3),$$

$$f_2 = \frac{3}{4} \mu^3 (-d_1 + d_2) + \frac{3}{4} \mu^2 \lambda 2g_1,$$

$$f_3 = \frac{3}{4} \mu^2 \lambda (2d_1 + d_2) + (3\lambda^2 + m)d_3.$$

Ces formules reproduisent celles déjà établies relativement au tétraèdre régulier, lorsqu'on adopte pour Ox_3 une des hauteurs du tétraèdre. Il suffit d'y poser $\lambda = \frac{2\sqrt{3}}{2}$, $\mu = \frac{1}{3}$, et de renverser la direction de l'axe central, ce qui revient à admettre $m = -1$.

Elles s'appliquent à la tourmaline (b_1 , § 1). Employons le système des coefficients d'élasticité du type sénnaire, et supposons que les pressions X_1, X_2, X_3 , dirigées suivant les axes de coordonnées, existent seules; alors $f_1 = 0$, f_2 et f_3 sont des fonctions linéaires de ces pressions, et le calcul montre qu'une même espèce d'électricité pourra apparaître à une extrémité de l'axe central du cristal, pour des pressions perpendiculaires ou parallèles à cet axe. C'est un résultat constaté par MM. Curie.

2° Six axes symétriques autour d'un axe central.

Il suffit d'ajouter aux actions des pôles du cas précédent celles des trois autres ayant pour coordonnées

$$\begin{array}{ccc} \frac{\sqrt{3}}{2} \mu & \frac{\mu}{2} & \pm \lambda, \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \mu & \frac{\mu}{2} & \pm \lambda, \\ 0 & -\mu & \pm \lambda \end{array}$$

Le signe — convient lorsque les signes de ces pôles alternent avec ceux des précédents. Le déplacement f' qui en dépend a pour composantes

$$\begin{aligned} f'_1 &= \frac{3}{4} \mu^2 2(\pm 2\lambda g_2 + \mu g_3), \\ f'_2 &= \frac{3}{4} \mu^2 (d_1 - d_2) \pm \frac{3}{4} \mu^2 \lambda 2g_1, \\ f'_3 &= \frac{3}{4} \mu^2 \lambda (\pm d_1 \pm d_2) \pm 3\lambda^2 d_3. \end{aligned}$$

En ajoutant ce résultat au précédent, il ne reste, en prenant le signe —, que l'action de l'axe piézoélectrique central.

Comme il ne s'agit que d'une question de méthode, il est inutile de développer les calculs d'ailleurs faciles pour d'autres cas particuliers, d'autant plus que, sauf pour le quartz, des expériences de mesure n'ont pas encore été faites. Les systèmes binaire et terbinaire présenteraient deux ou quatre axes symétriques deux à deux autour d'un axe central. La fonction $|A|$

se simplifie beaucoup dans ces cas, mais, à cause des nombreux coefficients d'élasticité, le résultat peut être compliqué.

Je terminerai par un cas singulier qui, non rencontré jusqu'ici, il est vrai, présente cet exemple de complication due aux coefficients d'élasticité, bien que son axe piézoélectrique soit unique.

C'est l'hémiédrie OL, OC, OP du système asymétrique. Elle ne peut présenter qu'un axe piézoélectrique. En le prenant pour axe Ox_3 et en adoptant les deux coefficients d'élasticité de ce système, on aura

$$f_3 = \partial_3 = a_{31}X_1 + a_{32}X_2 + a_{33}X_3 + a_{34}X_4 + a_{35}X_5 + a_{36}X_6.$$

Supposons qu'il n'existe qu'une seule pression Ξ de direction n_{123} , on aura

$$f_3 = (a_{31}n_1^2 + a_{32}n_2^2 + a_{33}n_3^2 + a_{34}n_1n_3 + a_{35}n_3n_1 + a_{36}n_1n_2)\Xi.$$

La surface piézoélectrique se réduit évidemment à tous les points d'une droite. La quantité dégagée sur une lame taillée perpendiculairement à la direction n sera la projection de f_3 sur cette direction ou f_3n_3 .

On obtiendra le lieu des extrémités du vecteur représentant les pressions capables, en agissant aux extrémités d'un diamètre d'une sphère, de produire un même dégagement d'électricité suivant ce diamètre, en égalant f_3n_3 à une constante, puis en remplaçant n_{123} par $\frac{x_{123}}{\Xi}$ et Ξ^2 par $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$. L'équation résultante est du cinquième degré.

§ 4. — Phénomènes de réciprocité.

Lorsqu'il n'y a que deux variables en jeu, le phénomène de réciprocité résulte de l'interprétation du théorème suivant : Soit u une fonction de deux variables x et y , et par suite

$$du = Xdx + Ydy, \quad \text{d'où} \quad \frac{dX}{dy} = \frac{dY}{dx}.$$

Donc, l'accroissement que subit la quantité X lorsque y croît

de dy , la variable x restant constante, est égal à l'accroissement subi par Y lorsque x croît de dx , la variable y restant constante.

Considérons, comme exemple, une lame diélectrique dégageant la quantité d'électricité Q lorsque la pression exercée sur ses faces croît de zéro à P . On a

$$(5) \quad Q = aP.$$

D'autre part, soit L l'accroissement de longueur de la lame lorsque la différence de potentiel devient Φ sous pression constante. On doit avoir

$$(5_a) \quad L = -a\Phi^{(1)}.$$

En effet, l'énergie électrique $Q\Phi$ est créée tout entière aux dépens de l'énergie mécanique LP , l'énergie totale est nulle, et l'on a

$$(6) \quad Q\Phi = -LP.$$

Cette équation, combinée avec (5), fournit (5_a). La différentielle exacte du est ici

$$d(aP\Phi) \quad \text{ou} \quad -d\left(\frac{QL}{a}\right),$$

suivant que l'on considère comme variables indépendantes P, Φ ou Q, L .

Pour étendre ce théorème au cas d'un nombre quelconque de variables, c'est-à-dire à un système de pressions quelconques et à un champ électrique quelconque, je rapporterai la quantité d'électricité et la force de pression à l'unité d'aire, ce qui revient à leur substituer le déplacement électrique f et la pression X . La relation entre ces vecteurs, l'un trinôme, l'autre sextinôme, est, d'après (3_a), une fonction sextinôme d'indice $\frac{2}{3}$ qui remplacera la première équation (5), et que j'écrirai

$$(6) \quad f_{112} = \begin{vmatrix} q_{11} & \dots & q_{16} \\ q_{21} & \dots & \\ q_{31} & \dots & q_{36} \end{vmatrix} X_1 \dots X_6 \quad \text{ou} \quad f = |q|^{\frac{2}{3}} X.$$

(1) Lippmann, *C. R. de l'Académie des Sciences*, t. XCII, 1881.

De même, en rapportant l'allongement L et le potentiel Φ à l'unité de longueur, c'est-à-dire en leur substituant les déformations et les dérivées φ_{123} de Φ par rapport aux coordonnées, la deuxième équation (5) devient une fonction fractionnaire dont je désignerai l'indice par $\frac{3}{6}$, et que j'écrirai

$$(7) \quad l_{1\dots 6} \begin{vmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ \dots & \dots & \dots \\ s_{61} & & s_{63} \end{vmatrix} \varphi_{123} \quad \text{ou} \quad l = |s|_{\frac{3}{6}} \varphi.$$

Elle exprime que les six déformations d et $2g$ sont des fonctions linéaires des trois dérivées de Φ , dont nous allons déterminer les coefficients.

Les énergies électriques et mécaniques doublées et rapportées à l'unité de volume sont :

$$\begin{aligned} f_1 \varphi_1 + f_2 \varphi_2 + f_3 \varphi_3 & \quad \text{ou} \quad \mathfrak{F} f \varphi, \\ l_1 X_1 + \dots + l_6 X_6 & \quad \text{ou} \quad \mathfrak{L} X. \end{aligned}$$

Substituons, dans ces scalaires, à f et l leurs valeurs (6) et (7); leur somme doit être identiquement nulle, et par suite, les coefficients des produits $X\varphi$, ce qui donne

$$s_{11} = -q_{11}, \quad s_{12} = -q_{21}, \quad \dots \dots \dots$$

C'est la relation de réciprocité généralisée.

En éliminant X et l entre (5) et (7) et la relation

$$X = \backslash c /_6 l,$$

on a

$$(8) \quad f = |q|_{\frac{6}{3}} \backslash c /_6 |s|_{\frac{3}{6}} \varphi, \quad \text{soit} \quad |b| \varphi.$$

Le développement de cette fonction trinôme montre qu'elle est symétrique en même temps que la fonction $\backslash c /$. A ces relations il faut encore adjoindre celle dont on a déterminé les coefficients à l'aide des éléments de symétrie du milieu :

$$(9) \quad f = |A|_{\frac{6}{3}} l.$$

b et q sont les coefficients piézométriques à pression ou à potentiel constant; s et c^{-1} , les dilatations dans ces mêmes conditions.

On se rendra peut-être mieux compte de ces diverses relations en remarquant que les variables l et X se transforment respectivement, lorsqu'on change d'axes de coordonnées, de la même façon que se transforment les coefficients d'un ellipsoïde. Appelons ellipsoïdes des dilatations et des tensions ceux qui ont respectivement pour coefficients l ou X et ont pour équations

$$Sx \setminus l/x = 1, \quad Sx \setminus X/x = 1.$$

La relation $X = \setminus c/l$ exprime que l'un des ellipsoïdes est complètement déterminé par l'autre.

La relation $f = \setminus b/\varphi$ exprime que les vecteurs f et φ sont aussi déterminés l'un par l'autre comme étant des directions conjuguées de l'ellipsoïde de $\setminus b/$.

Enfin, par les relations

$$f = |q|_2 X \quad \text{et} \quad l = - \setminus q/\setminus 2 \varphi,$$

on voit qu'il existe la même correspondance entre l'ellipsoïde de tension et le déplacement qu'entre l'ellipsoïde des dilatations et la force électromotrice φ .

Une application très simple de ces considérations peut se faire à l'aide du premier exemple traité au paragraphe précédent, pour lequel on a

$$f_1 = \alpha l_1 = \frac{\alpha}{c_{11}} X_1 = - \frac{\alpha^2}{c_{11}} \varphi_1.$$

§ 5. — Dilatations calorifiques et phénomènes pyroélectriques.

Les phénomènes électriques dus à la chaleur peuvent se classer en deux catégories que l'on désigne sous les noms de pyroélectriques et thermoélectriques, et que je définirai de la façon suivante. Soit T la température à l'époque τ d'un point de coordonnées x_{12} . L'expérience apprend que si en ce point la dérivée $\frac{dT}{dx}$ n'est pas nulle, il y a dégagement d'électricité. Ce phénomène a reçu le nom de thermoélectrique. Je le laisserai complètement de côté, car son étude exige d'autres considéra-

tions que celles abordées dans ce travail. D'autre part, si en un point la dérivée $\frac{dT}{d\tau}$ n'est pas nulle, autrement dit s'il y a échauffement en ce point, l'expérience montre qu'il y a dégagement d'électricité. Ce phénomène rentre dans la catégorie de ceux appelés pyroélectriques, et va faire l'objet des remarques qui suivent.

Limitons-nous au cas où l'échauffement, c'est-à-dire où la dérivée $\frac{dT}{d\tau}$ est constante en tout point. La question à résoudre est de trouver la valeur du déplacement électrique.

La seule différence entre ce problème et celui relatif à la piézoélectricité consiste en ce que l'ellipsoïde de déformation est remplacé, dans ce cas, par l'ellipsoïde des dilatations. Le premier dépend du système de pressions que l'on applique et des coefficients d'élasticité du milieu. L'étude de la pyroélectricité dépend donc de celle de l'élasticité, à laquelle je l'ai rattachée. Le second ellipsoïde dépend des dilatations calorifiques, sur lesquelles il est nécessaire de dire quelques mots. Cet ellipsoïde est le lieu des points en lesquels se transforment les points d'une sphère lorsque la température varie. Dans le cas des milieux à trois plans de symétrie rectangle à toute température, l'orientation de cette surface ne change pas, et les vecteurs d'un même point à deux températures sont liés par une fonction vectorielle symétrique, dont les coefficients dépendant de la température sont assujettis à la condition de maintenir aux axes de l'ellipsoïde les mêmes directions.

Il n'en est plus de même dans les milieux à axes cristallographiques obliques; l'ellipsoïde des dilatations peut changer de forme et d'orientation lorsqu'on passe d'une température à une autre. Tout au plus y a-t-il lieu de supposer que les axes obliques du cristal, en se modifiant en grandeur et direction, forment à toute température un système de trois diamètres conjugués de l'ellipsoïde des dilatations.

Mais la connaissance complète de ce dernier n'est pas nécessaire en pyroélectricité. L'examen des diverses hémiedries fait

dans le premier paragraphe montre, en effet, que les axes piézo-électriques sont rangés symétriquement autour d'une direction, et que cette direction, d'après sa position dans le cristal, doit être considérée comme un axe principal de l'ellipsoïde des dilata-tions. Par suite, la somme des composantes perpendiculaires à cette direction des déplacements électriques dus aux dilata-tions suivant ces axes piézoélectriques est nulle; les compo-santes suivant cette direction sont seules à considérer. Il en résulte qu'il n'existe qu'un axe unique de pyroélectricité, comme l'expérience l'indique d'ailleurs.

Le déplacement électrique est donné par la formule

$$f = Kd,$$

d étant la dilatation de l'axe de pyroélectricité du cristal. La densité électrique sur les faces d'une lame taillée perpendicu-lairement à une direction quelconque sera la projection de f sur cette direction.

Les conséquences des théories précédentes sont d'accord avec les expériences faites jusqu'ici, qui se sont bornées à la mesure du dégagement d'électricité dans quelques directions et seulement à observer le sens du phénomène dans les autres. Les formules proposées, en assignant la quantité d'électricité dégagée suivant une direction quelconque, faciliteront le travail expérimental. Il est vrai qu'elles supposent connu le système de coefficients c qu'il faut adopter dans la fonction liant les tensions aux déformations.

Ces coefficients pourraient même différer de ceux admis dans la théorie ordinaire de l'élasticité, puisque les déformations dont il a été parlé sont plutôt celles de la molécule elle-même que celles du milieu. Pour cette raison, peut-être ont-ils une dépendance plus grande que ces derniers de la symétrie cristallo-graphique. C'est du reste ce que nous a montré l'examen des divers cas particuliers que nous avons traités.

CHAPITRE III

Surfaces équipotentiellles et tensions électrostatiques dans les milieux anisotropes.

§ 1. — Généralisation des vecteurs solénoïdaux et lamellaires.

On sait combien en physique est fréquent le cas où les composantes d'une grandeur sont les dérivées partielles relativement à x_{123} d'une fonction potentielle. Ainsi, dans la science de l'électricité, le déplacement électrique, le déplacement magnétique, l'intensité d'un courant jouissent de cette propriété, c'est-à-dire que l'on a, en désignant par φ_{123} les trois dérivées d'une fonction Φ ,

$$u_{123} = \varphi_{123}.$$

Sir W. Thomson a appelé lamellaires de tels vecteurs. Il a appelé solénoïdaux les vecteurs dont les constituants vérifient la relation

$$\frac{du_1}{dx_1} + \frac{du_2}{dx_2} + \frac{du_3}{dx_3} = 0.$$

Je désignerai le premier membre de cette équation par convergence de u et l'écrirai

$$Cu = 0.$$

On peut voir facilement que tout vecteur est la somme d'un vecteur solénoïdal et d'un vecteur lamellaire. En effet, représentons par Δ_2 le paramètre de deuxième ordre d'une fonction

$$\Delta_2 = \frac{d^2}{dx_1^2} + \frac{d^2}{dx_2^2} + \frac{d^2}{dx_3^2},$$

et posons, u étant un vecteur quelconque,

$$u_{123} = u'_{123} + u''_{123}.$$

Supposons que u' soit solénoïdal et u' lamellaire, c'est-à-dire dérivé de la fonction potentielle Φ ; nous en déduisons

$$Cu = \Delta_1 \Phi,$$

équation qui détermine Φ si Cu est donné. L'étude d'un vecteur quelconque se ramène donc à celle des vecteurs lamellaires et solénoïdaux. Telle est la manière d'envisager la question pour les milieux isotropes.

On doit la modifier dans le cas des milieux anisotropes. Or, l'hypothèse la plus simple à faire sur la relation entre les dérivées du potentiel et les composantes du vecteur est de les supposer liées par une fonction vectorielle linéaire, c'est-à-dire de poser, en désignant le vecteur par f ,

$$f = |b| \varphi.$$

C'est cette hypothèse que nous adopterons pour l'étude de certains phénomènes qui se produisent dans les milieux anisotropes.

On a vu, dans la première partie, que cette fonction peut s'écrire

$$f = \frac{|b| + |b|}{2} \varphi + \frac{|b| - |b|}{2} \varphi,$$

autrement dit qu'elle est la somme de deux fonctions, l'une symétrique, l'autre gauche. Le vecteur relatif à la fonction gauche satisfait à la condition

$$Cf = 0.$$

Il est donc solénoïdal. Sa direction est perpendiculaire aux lignes de forces, c'est-à-dire aux normales aux surfaces équipotentiellles.

Quant au vecteur symétrique, il ne peut être assimilé complètement à un vecteur lamellaire. Sa direction n'est pas normale aux surfaces équipotentiellles, mais seulement conjuguée du vecteur φ_{123} relativement à l'ellipsoïde de la fonction

vectorielle $\backslash b/$. Il en est de même, par conséquent, des lignes de flux qui sont définies par les équations

$$\frac{f_1}{\partial x_1} = \frac{f_2}{\partial x_2} = \frac{f_3}{\partial x_3}.$$

Pourtant la détermination de la fonction Φ , lorsqu'on connaîtra les valeurs de f en certains espaces ou sur certaines surfaces, se fera comme dans la théorie ordinaire du potentiel, et nous admettrons cette généralisation. Ainsi, désignons, comme on le fait en physique, par densité de volume du vecteur f , sa convergence changée de signe, et posons

$$- \varepsilon = \text{C}f.$$

Soit e la densité superficielle, c'est-à-dire la quantité :

$$- e = f_1 n_1 + f_2 n_2 + f_3 n_3, \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S}f n,$$

n étant la normale en un point d'une surface.

La densité $\text{C}f$, lorsque $f = \backslash b/ \varphi$, devient, si l'on écrit φ_{11} , φ_{12} , ... pour les dérivées secondes de Φ ,

$$- \varepsilon = b_{11} \varphi_{11} + b_{22} \varphi_{22} + b_{33} \varphi_{33} + 2b_{23} \varphi_{23} + 2b_{31} \varphi_{31} + 2b_{12} \varphi_{12}$$

ou

$$- \varepsilon = \Delta_{2b} \Phi,$$

Δ_{2b} étant le paramètre du second ordre généralisé.

La fonction potentielle en tout point x_{123} s'exprime par la formule

$$4\pi\Phi = \iiint \frac{\varepsilon d\tau}{r_{b-1}} + \iint \frac{e d\sigma}{r_{b-1}}.$$

Les intégrations s'étendent à tous les points de coordonnées x_{123} en lesquels les densités ε ou e ne sont pas nulles. La fonction r_{b-1} est définie par la relation

$$D_{b-1} r_{b-1}^2 = b_{11}^{-1} (x_1 - a_1)^2 + \dots + 2b_{23}^{-1} (x_2 - a_2) (x_3 - a_3) + \dots,$$

ou, symboliquement,

$$(x - a) \backslash b/^{-1} (x - a),$$

dans laquelle D_{b-1} est le déterminant de la fonction $\backslash b/^{-1}$.

Cette généralisation des théorèmes relatifs à la théorie du potentiel était nécessaire pour nous permettre de traiter les questions qui vont nous occuper dans les paragraphes suivants.

§ 2. — *Lignes de force dans les milieux anisotropes.*

Une application très naturelle de la fonction vectorielle

$$f = |b| \varphi$$

se présente lorsqu'on étudie soit la propagation de la chaleur ou de l'électricité dans les conducteurs, soit la distribution des déplacements électriques ou magnétiques dans les substances diélectriques ou magnétiques, lorsque le milieu qui est le siège du phénomène est anisotrope. Le vecteur f représente alors soit le flux de chaleur ou d'électricité, soit le déplacement électrique ou magnétique, et φ_{123} sont les dérivées relativement aux coordonnées soit de la température, soit du potentiel électrique ou magnétique. Les coefficients b caractérisent l'anisotropie du milieu, et celle-ci peut être naturelle ou produite artificiellement par des forces extérieures telles, par exemple, que des actions mécaniques, magnétiques, etc.

Le cas d'une anisotropie provoquée artificiellement est particulièrement intéressant, parce qu'il établit une relation entre des forces de natures différentes et qu'il offre l'exemple de théorèmes de réciprocité remarquables. Il a permis, en outre, aux expérimentateurs, de mettre en évidence comment les lignes de flux étaient distribuées relativement aux surfaces équipotentielles. C'est ce côté particulier de la question que je commence par étudier. Que le milieu soit naturellement isotrope ou non, les coefficients b peuvent être modifiés en appliquant au milieu un système de pressions mécaniques X_1, \dots, X_6 . Cette modification a été établie par une expérience de Sir W. Thomson ⁽¹⁾ consistant à tordre un tube conducteur dont les génératrices sont parcourues par des courants, et à observer la

(1) Voir *Wiedemann's Annalen*, 1878.

déviations d'un aimant placé dans l'intérieur du tube. L'hypothèse la plus simple est de supposer que les coefficients croissent des quantités a , fonctions linéaires des six tensions et, par suite, des six déformations $l_1 \dots$, qu'elles produisent. Il y a même lieu de penser que les quantités a forment un déterminant symétrique, et par suite de poser, en désignant par c des constantes,

$$a = \sqrt{c} l.$$

La symétrie de la fonction $|b|$ ne serait pas altérée, et l'expérience seule peut répondre à ce sujet.

Si dans la fonction

$$f = |b + a| \varphi \quad \text{ou} \quad a = \sqrt{c} l,$$

on fait les substitutions

$$f = [p] f', \quad \varphi = [p] \varphi', \quad l = [p] l',$$

on obtiendra, en l'identifiant à

$$f' = |b' + a'| \varphi',$$

les valeurs de $b' + a'$ en fonction de $b + a$ et de l' . On aura ainsi passé d'un système de coordonnées à un autre.

Supposons le milieu primitivement isotrope et les axes dirigés suivant les trois dilatations principales que produit le système de tensions, ce qui revient à poser

$$b_{ii} = p + q (d_1 + d_2 + d_3) + s d_{111} \quad \text{et} \quad b_{ij} = 0;$$

les substitutions indiquées donnent, pour les valeurs des b dans le nouveau système d'axes,

$$b'_{ii} = p + q (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3) + s \delta_{111} \quad \text{et} \quad b'_{ij} = s \gamma_{111},$$

où p est la conductibilité primitive du milieu q , et s d'autres constantes de conductibilité introduites par la déformation du milieu.

Les modifications de conductibilité dues aux actions mécaniques ont été peu étudiées. Au contraire, les modifications

dues au magnétisme ont fait le sujet des travaux expérimentaux de MM. Hall, Leduc, Righi, etc., et elles sont d'autant plus intéressantes qu'elles nous donnent l'exemple d'une fonction vectorielle dyssymétrique et, par suite, de la distribution singulière des lignes de flux relativement aux surfaces équipotentiellles, distribution que je vais indiquer dans quelques cas particuliers.

Supposons le milieu primitivement isotrope, indéfini et uniformément magnétisé. Choisissons des axes de coordonnées rectangulaires tels que la fonction $|b|$ soit ramenée à sa forme canonique et puisse s'écrire explicitement

$$\begin{array}{ccc} b_1 & - & \rho_3 \\ \rho_3 & & b_2 \\ - \rho_2 & & \rho_1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \rho_{11} \\ - \rho_{12} \\ b_3 \end{array}$$

les coefficients b et ρ étant des fonctions des composantes du champ magnétique.

La densité, dont l'expression changée de signe est

$$\Delta_1 \Phi, \text{ ou } \left(b_1 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + b_2 \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + b_3 \frac{\partial^2}{\partial x_3^2} \right) \varphi,$$

doit être nulle partout, sauf aux électrodes par lesquelles entrent ou sortent les courants. S'il n'existe qu'une électrode à l'origine, on satisfait à cette équation par

$$\Phi = \frac{\text{const}}{(b_1^{-1} x_1^2 + b_2^{-1} x_2^2 + b_3^{-1} x_3^2)^{\frac{1}{2}}}.$$

Les surfaces équipotentiellles sont donc des ellipsoïdes; elles sont indépendantes des coefficients ρ qui caractérisent la dyssymétrie, et ceci aura lieu quel que soit le nombre des électrodes.

Les lignes de flux sont définies par les équations

$$\frac{\partial x_1}{x_1 - \rho_3 b_2^{-1} x_2 + \rho_2 b_3^{-1} x_3} = \frac{\partial x_2}{x_2 - \rho_1 b_3^{-1} x_3 + \rho_3 b_1^{-1} x_1} = \frac{\partial x_3}{x_3 - \rho_2 b_1^{-1} x_1 + \rho_1 b_2^{-1} x_2}.$$

Si les coefficients ρ sont nuls, elles sont des droites issues de l'origine et, par suite, ne rencontrant pas l'ellipsoïde à angle droit. Dans le cas contraire, elles sont données par les intersections des systèmes de surfaces ayant pour équations

$$K \left(\frac{x_1^2}{b_1} + \frac{x_2^2}{b_2} + \frac{x_3^2}{b_3} \right) = (\rho_1 x_1 + \rho_2 x_2 + \rho_3 x_3)^2,$$

$$\frac{x_2^2}{b_2} + \frac{x_3^2}{b_3} = e^{-\theta} \frac{\sqrt{b_2 b_3}}{\rho_1} C,$$

K et c étant les constantes d'intégration et θ un angle défini par

$$\begin{aligned} & \left(x_3 - x_1 \frac{\rho_1 b_2^{-1} \rho_3 + \rho_2^{-1}}{1 + \rho_1^2 b_2^{-1} b_3^{-1}} b_1^{-1} \right) \tan \theta \\ &= \frac{\sqrt{b_3}}{b_2} \left(x_3 - x_1 \frac{\rho_1 b_3^{-1} \rho_2 - \rho_3}{1 + \rho_1^2 b_2^{-1} b_3^{-1}} b_1^{-1} \right). \end{aligned}$$

Admettons que le magnétisme ne modifie pas la conductibilité principale, c'est-à-dire que $b_1 = b_2 = b_3 = b$; ces équations, en prenant pour axe Ox_3 , la direction du vecteur ρ_3 , ou en posant $\rho_1 = \rho_2 = 0$, se réduisent à

$$K(x_1^2 + x_2^2 + x_3^2) = b\rho x_3^2,$$

$$x_1^2 + x_2^2 = Ce - \frac{\theta}{\rho} \quad \text{et} \quad \tan \theta = \frac{x_2}{x_1}.$$

Les lignes de flux sont donc des spirales logarithmiques sur un cône de révolution, ce qui met en évidence le caractère rotatoire du coefficient ρ .

Les expériences ont toujours été faites dans des espaces à deux dimensions, c'est-à-dire avec des couches minces de matières conductrices étendues sur un plan. On a dans ce cas

$$\begin{aligned} f &= b_1 \varphi_1 + \rho \varphi_2, \\ f_2 &= -\rho \rho_1 + b_2 \varphi_2. \end{aligned}$$

La densité égale à

$$\left(b_1 \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + b_2 \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) \Phi$$

doit être nulle partout sauf aux électrodes. Posons

$$r_n^2 = \frac{(x_1 - a_{1n})^2}{b_1} + \frac{(x_2 - a_{2n})^2}{b_2}, \quad \tan \theta_n = \frac{x_2 - a_{2n}}{x_1 - a_{1n}}.$$

La fonction Φ est égale à une somme de termes de la forme $A_n \log r_n$.

Dans le cas d'une source unique à l'origine, les lignes équipotentiellles sont des ellipses, et les lignes de flux les spirales logarithmiques définies par l'équation

$$\sqrt{x_1^2 + y_1^2} = K e^{-\theta} \frac{\sqrt{b_1 b_2}}{\rho}.$$

Dans le cas de deux sources égales et de signes contraires, on sait et on s'assure, d'après les équations précédentes, que dans les milieux isotropes les lignes équipotentiellles et les lignes de flux forment un double système de circonférences orthogonales. Si le milieu devient anisotrope, les lignes équipotentiellles définies par l'équation

$$r_1 = r_2 \times \text{const}$$

sont des ellipses indépendantes de ρ et résultant d'une double extension suivant deux axes rectangulaires d'un des systèmes de circonférences.

Les lignes de flux ont pour équation

$$\frac{r_2}{r_1} = e^{\frac{-\theta_1 - \theta_2}{\rho} \sqrt{b_1 b_2}} \times \text{const.}$$

Ce sont des courbes joignant les deux électrodes et présentant une inflexion.

Ces exemples nous paraissent suffisants pour mettre en évidence la relation qui existe entre les vecteurs φ et f au point de vue de leur distribution dans l'espace.

§ 3. — Définition des déplacements électriques.

La fonction vectorielle $f = |b| \varphi$ trouve une application, avons-nous dit, dans l'étude de la distribution des déplacements

électriques ou magnétiques d'un milieu électrisé ou magnétisé. Cette application va nous conduire à étudier cette fonction sous un autre point de vue. Des expériences dues à MM. Duter, Righi, Quincke ont montré, en effet, que les milieux diélectriques éprouvaient des modifications sous l'influence de l'électrisation; que, d'autre part, la capacité d'un condensateur était modifiée sous l'influence de pressions mécaniques; que, par suite, les coefficients diélectriques, qui sont précisément les coefficients b , devaient être fonctions de ces pressions, et par cela même des déformations qui en sont la conséquence.

Déjà Maxwell, sans connaître les déformations d'un diélectrique électrisé, avait montré que les actions électrostatiques pouvaient être représentées par un système particulier de tensions. MM. Helmholtz, Kirchhoff, Lorberg ⁽¹⁾, etc., ont repris la question pour les milieux isotropes, en tenant compte des déformations. C'est le même sujet que nous allons traiter ici, mais en considérant des milieux anisotropes.

Je rappelle d'abord la définition du déplacement électrique qui a été donnée au chapitre précédent, relatif à la piézoélectricité. Nous admettons qu'à l'état neutre le centre de gravité d'une molécule matérielle et de la masse d'éther qui lui est liée coïncident. Lorsqu'un corps non conducteur est électrisé, ces centres se séparent, et leur distance est ce que j'appelle déplacement électrique. Il correspond à ce qu'on désigne sous le nom d'électricité libre. Je le représente par f . Ce déplacement résulte de deux autres :

1° Sous l'action des forces électriques extérieures et en supposant que la molécule pondérable ne puisse ni se déformer ni se déplacer relativement aux molécules voisines, l'éther subit un déplacement que je représenterai par f' .

2° D'autre part, il faut admettre que l'éther exerce des actions mécaniques sur la matière pondérable, que par suite la molé-

⁽¹⁾ Helmholtz, *Wiedemann's Annalen*, 1881; Kirchhoff, Lorberg, même recueil, 1885-1886.

cule se déforme; c'est cette déformation qui nous a servi à expliquer les phénomènes piézoélectriques. Il en résulte un changement dans la position relative des centres de gravité de l'éther et de la molécule. De plus, la molécule elle-même, abstraction faite de sa déformation, se déplace relativement à ses voisines, ce qui produit un nouveau changement dans la situation des centres de gravité. Nous désignerons, sauf à les distinguer plus tard, l'ensemble de ces deux derniers déplacements par la lettre f'' .

D'après notre hypothèse, nous aurons

$$f = f' - f''.$$

Enfin, si φ_{123} est la force électromotrice dérivée d'une fonction potentielle, nous admettrons que les déplacements sont liés aux forces électromotrices par les fonctions vectorielles suivantes :

$$4\pi f = |\alpha| \varphi, \quad 4\pi f' = |\alpha'| \varphi, \quad -f'' = |\alpha''| \varphi.$$

Il en résulte entre les constantes $\alpha \alpha' \alpha''$ la relation

$$\alpha = \alpha' + 4\pi \alpha''.$$

Ces constantes, au nombre de vingt-sept, se réduisent à deux, α' et α'' , dans les milieux isotropes, parce que $\alpha' = 1$ avec les unités adoptées.

Les densités en volume relatives aux trois déplacements, qui sont par définition leurs convergences changées de signe, satisfont aux relations

$$\begin{aligned} -4\pi \epsilon &= \Delta_{12} \Phi, & -4\pi \epsilon' &= \Delta_{12'} \Phi, & -\epsilon'' &= \Delta_{12''} \Phi, \\ \epsilon &= \epsilon' - \epsilon''. \end{aligned}$$

De même on a pour les densités superficielles,

$$\begin{aligned} e &= -\mathfrak{E} f n, & e' &= -\mathfrak{E} f' n, & e'' &= -\mathfrak{E} f'' n, \\ e &= e' - e'', \end{aligned}$$

n étant la normale dirigée vers l'extérieur de la surface considérée.

Les tensions électrostatiques que nous cherchons se déduiront de la variation de l'énergie électrique du milieu. Il est donc nécessaire de former l'expression de cette énergie, ainsi que celle de la fonction potentielle.

Pour la fonction potentielle, je considérerai comme connus les théorèmes qui lui sont relatifs; sa valeur en un point quelconque est

$$\Phi = \iiint \left(f_1 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x_1} + f_2 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x_2} + f_3 \frac{\partial \frac{1}{r}}{\partial x_3} \right) d\omega,$$

en écrivant r pour r_α , quantité qui a été définie plus haut, et en étendant l'intégrale à tous les points de l'espace. On peut encore écrire, en intégrant par parties,

$$(1) \quad \Phi = \iiint \frac{\varepsilon}{r} d\omega + \iint \frac{\sigma}{r} d\sigma,$$

ou, en désignant par m les masses électriques $\varepsilon d\omega$ et $\sigma d\sigma$,

$$(1_a) \quad \Phi = \Sigma \frac{m}{r}.$$

Nous supposons nulle la densité de volume du diélectrique à l'intérieur duquel nous cherchons les tensions. En tous les autres points distribués en des volumes ou sur des surfaces, les masses électriques ont des densités données. Les α ont des valeurs assignées partout. On sait que, dans ces conditions, la fonction potentielle peut être déterminée partout, ainsi que les déplacements.

L'énergie doit être mise sous une forme proposée par M. Helmholtz et commode pour le calcul. Par définition, l'énergie E , par unité de volume, est le demi-scalaire des vecteurs f et φ , c'est-à-dire

$$(2) \quad E = \frac{1}{2} \iiint \mathfrak{S} f \varphi d\omega$$

pour le volume total considéré, ce qu'on peut écrire, en l'exprimant à l'aide de φ seul ou de f seul,

$$(2_a) \quad E = \frac{1}{8\pi} \iiint \varphi |\alpha| \varphi d\omega = 2\pi \iiint f |\alpha|^{-1} f d\omega.$$

Une intégration par parties permet d'écrire encore

$$(2_b) \quad E = \frac{1}{2} \iiint \epsilon \Phi d\tau + \frac{1}{2} \iint e \Phi d\sigma, \quad \text{ou encore} \quad \frac{1}{2} \sum \frac{mm'}{r},$$

en introduisant l'une ou l'autre des valeurs Φ écrites plus haut. La forme adoptée dans ce qui va suivre s'obtient en retranchant l'expression (2_b) du double de l'expression (2_a). On a ainsi

$$(3) \quad E = \iiint \epsilon \Phi d\tau + \iint e \Phi d\sigma - \frac{1}{8\pi} \iiint \varphi |\alpha| \varphi d\tau.$$

§ 4. — Tensions électrostatiques dans un diélectrique anisotrope.

Pour obtenir la valeur des forces pondéromotrices, il faut maintenant former la variation de cette expression relativement aux coordonnées. On sait, en effet, que, dans un état d'équilibre, le travail élémentaire, autrement dit le scalaire formé avec les trois composantes de la force et les déplacements virtuels δx_{123} , est nul. Les coefficients de δx_{123} , lorsqu'on aura trouvé la variation de l'énergie, seront les forces cherchées.

L'expression (3) présente cet avantage que, dans la variation, on peut supposer constante la valeur de la fonction potentielle : on a, en effet, pour la variation relative à Φ ,

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta E &= \iiint \epsilon \delta \Phi d\tau + \iint e \delta \Phi d\sigma \\ &\quad - \frac{1}{4\pi} \iiint \left(\alpha_{11} \varphi_1 \frac{\partial \delta \Phi}{\partial x_1} + \dots \right) d\tau. \end{aligned} \right.$$

Or, si l'on intègre le dernier terme par parties, on trouve respectivement pour coefficients de $\delta \Phi$, dans les intégrales relatives au volume ou à la surface,

$$(\epsilon + C f) d\tau \quad \text{et} \quad (e + S f n) d\sigma,$$

quantités qui sont nulles par définition dans l'état d'équilibre.

La variation devra donc porter uniquement sur les coefficients α . Comme l'énergie dont il est question ici est l'énergie

libre, nous savons que α est de la forme $\alpha' + 4\pi\alpha''$. Les coefficients α' résultent de l'addition de deux coefficients : l'un, que nous continuerons d'appeler α' , et qui dépend de la déformation de la molécule, n'aura d'existence que si cette déformation entraîne un changement dans la position relative des centres de gravité de l'éther et de la molécule; l'autre, que nous appellerons α'' , dépend des déplacements relatifs des molécules entre elles. L'hypothèse la plus simple est de supposer que l'ensemble de ces coefficients α'' est une fonction symétrique sextinôme des six déformations d_{123}, g_{123} .

Pour former la variation de E, je ferai d'abord abstraction des coefficients α'' et ne considérerai que la somme $\alpha' + 4\pi\alpha''$, que je continuerai de désigner par α . Ces α sont des fonctions de x_{123} . On a, pour la variation du dernier terme de l'énergie (Q), relative à δx_1 sous forme explicite,

$$\begin{aligned} \delta_x \iiint \varphi |\alpha| \varphi d\omega = & \iiint \left(\frac{\partial \alpha_{11}}{\partial x_1} \varphi_1 + \frac{\partial \alpha_{12}}{\partial x_1} \varphi_2 + \frac{\partial \alpha_{13}}{\partial x_1} \varphi_3 \right) \varphi_1 \\ & + \left(\frac{\partial \alpha_{21}}{\partial x_1} \varphi_1 + \frac{\partial \alpha_{22}}{\partial x_1} \varphi_2 + \frac{\partial \alpha_{23}}{\partial x_1} \varphi_3 \right) \varphi_2 \delta x_1 d\omega \\ & + \left(\frac{\partial \alpha_{31}}{\partial x_1} \varphi_1 + \frac{\partial \alpha_{32}}{\partial x_1} \varphi_2 + \frac{\partial \alpha_{33}}{\partial x_1} \varphi_3 \right) \varphi_3, \end{aligned}$$

ou symboliquement

$$\iiint \varphi \left| \frac{\partial \alpha}{\partial x_1} \right| \varphi \delta x_1 d\omega.$$

Le coefficient de δx_1 , dans cette expression, peut s'écrire autrement à l'aide du lemme suivant, dont la vérification peut être facilitée en ramenant la fonction $|\alpha|$ à sa forme canonique, et cette forme est symétrique, puisque la fonction gauche, qui résulte de la décomposition de $|\alpha|$ en somme, n'entre pas dans la formation du scalaire qui représente l'énergie. Ce lemme consiste en ce que, si on pose

$$\begin{array}{lll} Y_{11} = \frac{1}{2}(f_1\varphi_1 - f_2\varphi_2 - f_3\varphi_3) & Y_{12} = f_1\varphi_1 & Y_{13} = f_3\varphi_1 \\ Y_{21} = f_1\varphi_2 & Y_{22} = \frac{1}{2}(-f_1\varphi_1 + f_2\varphi_2 - f_3\varphi_3) & Y_{23} = f_3\varphi_2 \\ Y_{31} = f_1\varphi_3 & Y_{32} = f_2\varphi_3 & Y_{33} = \frac{1}{2}(-f_1\varphi_1 - f_2\varphi_2 + f_3\varphi_3) \end{array}$$

et

$$(6) \quad \frac{\partial Y_{i1}}{\partial x_1} + \frac{\partial Y_{i2}}{\partial x_2} + \frac{\partial Y_{i3}}{\partial x_3} = F_i, \quad i = 1, 2, 3,$$

on a identiquement

$$(7) \quad -\varepsilon \varphi_1 - F_1 = \frac{1}{8\pi} \varphi \left| \frac{\partial \alpha}{\partial x_1} \right| \varphi.$$

La substitution de ce terme et de deux autres résultant des variations de $\delta x_1, \delta x_2$, dans le dernier terme de l'expression (3), permettra d'écrire symboliquement

$$(8) \quad \frac{1}{8\pi} \delta \iiint \varphi |x| \varphi d\omega = - \iiint \varepsilon \mathfrak{S}(\varphi \delta x) d\omega - \iint \mathfrak{S}(F \delta x) d\omega.$$

Cherchons ensuite quelles forces introduisent dans le diélectrique les variations des densités ε et e produites par la variation δx , en supposant le potentiel constant, dans l'expression (3).

On a

$$\delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} \delta x_2 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_3} \delta x_3,$$

quantité qui, introduite dans le premier terme de (4), donne, après une intégration par parties,

$$(9) \quad \delta \iiint \varepsilon \Phi d\omega = \iint \Phi \varepsilon \mathfrak{S}(\delta x \cdot n) d\sigma - \iiint \varepsilon \mathfrak{S}(\varphi \delta x) d\omega.$$

Les variations (8) et (9), substituées dans l'expression (4), la réduisent à

$$\iiint \mathfrak{S}(F \delta x) d\omega + \iint \Phi \varepsilon \mathfrak{S}(\delta x \cdot n) d\sigma + \iint \Phi \delta e d\sigma.$$

Or, la quantité $\mathfrak{S}(n_1 \delta x_1 + n_2 \delta x_2 + n_3 \delta x_3)$, qui entre dans le deuxième terme, n'est autre que la variation δe de la densité à la surface, n étant la normale dirigée vers l'extérieur du milieu. Ce terme est égal et de signe contraire au dernier terme dans lequel le sens du déplacement δe est dirigé à l'intérieur. Il ne reste donc que

$$(10) \quad \iiint (F_1 \delta x_1 + F_2 \delta x_2 + F_3 \delta x_3) d\omega,$$

quantité qui, intégrée partiellement, donne l'expression

$$(10_a) \quad \sum \iint (Y_{1i} n_1 + Y_{2i} n_2 + Y_{3i} n_3) \delta x_i d\tau, \quad i = 1, 2, 3,$$

dont les parenthèses représentent les forces agissant sur une surface de séparation.

Le milieu se trouve donc soumis, par unité de volume, aux forces F_{123} (6), et par unité de surface, aux pressions Y (5), absolument comme un corps élastique soumis à des actions mécaniques. La seule différence est que le système de pressions (11) est dyssymétrique et que le milieu serait soumis, par unité de volume, aux couples $Y_{21} - Y_{12}, \dots$. Ces couples ne disparaissent que dans le seul cas où, comme dans les milieux isotropes, les coefficients α se réduisent à un seul. Par conséquent, si aucun phénomène physique correspondant ne peut équilibrer ces couples, il faut admettre que tout corps, quelle que soit sa constitution moléculaire, est isotrope au point de vue électrique, et qu'il ne devient tel que par les déformations qu'il subit sous l'influence de l'électricité.

Dans ce cas, le système des tensions (5) se réduit à celui proposé par Maxwell dans le § 108 de son traité d'électricité.

Considérons maintenant la variation des coefficients que nous avons désignés par α'' et que nous avons admis être liés par une fonction symétrique sextinôme aux six déformations l . Si β sont les coefficients de cette fonction, on a

$$(11) \quad \alpha'' = \beta / l.$$

La variation doit porter, dans ce cas, sur les déformations $l_1 \dots l_6$.

La valeur explicite du facteur de $d\omega$, dans la variation de l'intégrale

$$\frac{1}{2} \delta \iiint \varphi |\alpha''| \varphi d\omega,$$

est donnée par la somme des termes du tableau suivant, dans

motrices varient et que les actions mécaniques extérieures sont maintenues constantes, comme en vertu de (13), les pressions électrostatiques internes sont fonctions des forces électromotrices; le milieu doit se déformer. Au contraire, si, laissant constantes les forces électromotrices, on déforme le milieu, comme les coefficients diélectriques α'' , d'après les équations (11), sont fonctions des déformations, les déplacements électriques, et par suite la quantité d'électricité libre, sont modifiés.

L'analyse que nous venons de faire montre que les coefficients diélectriques α peuvent se classer en trois catégories. Les coefficients de la première, qu'on a désignés par α' , ne dépendent que de l'anisotropie de l'éther intermoléculaire; ils se réduiraient à un seul si, en l'absence de toute déformation, le milieu qui transmet les actions électriques était isotrope. Les α' ne dépendent que de la déformation de la molécule matérielle; ils ne peuvent différer de zéro que si elle est dissymétrique, comme dans les milieux piézoélectriques. Enfin, les α'' ne dépendent que des déformations mécaniques, c'est-à-dire des déplacements relatifs des molécules; ils sont nuls si on empêche ces déformations à l'aide de pressions convenablement appliquées. Les α' et α'' pourraient alors recevoir le nom de coefficients diélectriques à volume constant.

Dans cette étude des coefficients b d'une fonction vectorielle, j'ai toujours parlé de conductibilité ou de tensions électrostatiques, afin de fixer les idées et pour m'adresser à des expériences réalisées. Il est clair qu'on pourrait donner à f et φ d'autres significations physiques et supposer les coefficients b fonctions de quantités autres que le magnétisme ou la déformation.

CHAPITRE IV

Ondes électromagnétiques dans les milieux anisotropes.§ 1. — *Énergies potentielle et cinétique.*

A l'aide des considérations développées dans la première partie, nous allons maintenant étudier les mouvements vibratoires auxquels on attribue certains phénomènes soit électriques, soit lumineux. Cette étude, qui nous conduira à une surface des ondes très générale et comprenant comme cas particulier celle de Fresnel, est une simple affaire de calcul, une fois admises les formules qui servent de point de départ. Mais l'établissement de ces dernières n'est pas aussi facile. Doit-on les regarder comme la traduction la plus simple de faits expérimentaux isolés? Peut-on les déduire d'hypothèses plus générales? Quelle est la signification mécanique précise des grandeurs qu'elles renferment, ou du moins rencontrons-nous leurs analogues dans d'autres théories mieux connues? C'est sur ces questions que je me propose d'insister tout d'abord, en généralisant les notions acquises dans les problèmes précédemment traités.

Admettons, en premier lieu, que le phénomène à étudier appartienne à la catégorie de ceux qui dépendent d'un vecteur. Avec les composantes de ce vecteur fondamental, leurs dérivées par rapport au temps et aux coordonnées et les coordonnées elles-mêmes, on peut former une infinité d'invariants. Nous appellerons énergie élémentaire d'un phénomène dans un milieu isotrope le produit d'un invariant par une constante. Si le milieu est anisotrope, nous avons vu que son énergie se déduisait de celle relative à un milieu isotrope en substituant au vecteur fondamental et à la coordonnée des fonctions vec-

torielles inverses l'une de l'autre, et dont les coefficients doivent être regardés comme de simples nombres d'homogénéité zéro.

On distingue deux espèces d'énergies, suivant que l'invariant dépend ou ne dépend pas des vitesses du vecteur fondamental. Dans le premier cas, elle est dite cinétique ; dans le deuxième, potentielle.

Soient T et P ces énergies relatives à un volume quelconque, et formons la variation de la quantité

$$\int_0^t (P - T) dt$$

relativement au vecteur fondamental u . On appelle force le vecteur dont les composantes sont les coefficients de δu_{123} . Dans la mécanique des corps indéformables, le vecteur n'est autre que la coordonnée qui définit la position du corps. Dans le cas des milieux déformables, le vecteur fondamental u est le déplacement d'un point du milieu de sa position d'équilibre. Les lois de l'élasticité résultent de l'application du principe de moindre action que l'on vient d'énoncer aux fonctions

$$P = \int_{\omega} (A I_1^2 + 4 B I_2) d\omega, \quad T = \int_{\omega} \rho \mathcal{E}^2 u d\omega.$$

Les divers états des corps sont définis par les valeurs des coefficients de compressibilité et de rigidité A et B et du coefficient d'inertie (densité) ρ .

Lorsque la somme $P + T$ est invariable, le milieu est dit parfaitement élastique. Si cette condition n'est pas remplie, il y a une dissipation de l'énergie qui se traduit par un dégagement de chaleur. Le milieu est dit alors visqueux. L'expérience a montré que la quantité d'énergie pendant le temps t pouvait être représentée par

$$\int_{\omega} \int_0^t (A' I_1^2 + 4 B' I_2) dt d\omega.$$

Dans cette expression, I_1', I_2' sont les invariants I_1, I_2 , où l'on a

remplacé le vecteur u par sa vitesse \dot{u} ; A' et B' sont les coefficients de viscosité. Le quotient A'/A de deux coefficients homologues est un temps appelé module de relaxation du milieu (en électricité, la résistance spécifique).

Les coefficients de $\delta u'_{123} d\tau$ dans la variation de cette expression sont des forces appelées forces de frottement que l'on devra ajouter aux forces trouvées précédemment. On aura ainsi déduit du principe de moindre action l'équilibre et le mouvement des milieux à la fois élastiques et visqueux.

Ces propositions relatives aux milieux matériels étant admises, il suffit, pour expliquer les faits électriques, d'admettre que l'espace puisse être le siège d'un deuxième vecteur fondamental v , auquel tout ce qui a été dit relativement au vecteur u est applicable.

Ce deuxième vecteur caractérise un deuxième milieu qui peut coexister avec le milieu matériel. Les lois de son équilibre et de son mouvement peuvent être différentes, parce que les invariants avec lesquels on forme les énergies peuvent ne pas être les mêmes que ceux relatifs à l'élasticité des milieux matériels.

Ainsi, la théorie des actions électrostatiques de Maxwell se réduit à adopter pour invariants le tenseur et la convergence du vecteur fondamental supposé lamellaire, tandis que l'énergie des phénomènes électromagnétiques est formée avec le tenseur de la version du vecteur supposé solénoïdal. A ces invariants, il faudra encore joindre le tenseur de la vitesse si le milieu est en mouvement, et enfin, si le milieu est conducteur, une fonction dissipatrice formée avec les versions de la vitesse du vecteur. C'est cette dernière qui conduit aux lois d'Ohm.

Ces formes d'énergies sont encore insuffisantes pour expliquer les actions mutuelles de la matière et du milieu électrique telles que les attractions des corps électrisés ou magnétisés, les phénomènes d'électrostriction, ceux de piézoélectricité, etc. Dans ces cas, il faut faire intervenir, comme on l'a vu dans les deux chapitres précédents, des invariants dépendant à la fois des vecteurs fondamentaux u et v .

Toutes ces énergies, qu'elles dépendent d'un seul vecteur ou de plusieurs vecteurs fondamentaux, sont de même nature, c'est-à-dire qu'elles peuvent s'associer par addition. Il n'en est pas de même des vecteurs et des forces que l'on en déduit. Par la variation d'une énergie relativement à u , on obtient les forces mécaniques; par la variation relative au vecteur électrique v , on obtient les forces appelées électromotrices, et non associables par addition avec les premières.

Il y aura lieu, dans ce qui suit, d'appliquer la théorie précédente d'une façon partielle; mais grâce à cette vue d'ensemble, l'établissement des équations différentielles du mouvement électrique présentera une marche plus naturelle.

§ 2. — *Équations différentielles du mouvement lorsque l'inertie et l'élasticité du milieu ont les mêmes plans de symétrie.*

On sait que les vibrations qui peuvent se propager dans un milieu élastique sont de deux sortes : les unes, longitudinales, dépendent d'un vecteur lamellaire; les autres, transversales, ont un vecteur solénoïdal. C'est de ces dernières dont nous allons nous occuper. Le milieu dans lequel elles se propagent n'est pas la matière pondérable; nous le supposons parfaitement élastique, et par suite nous n'aurons à considérer ni les énergies de dissipation, qui n'existent que pour les milieux conducteurs, ni celles dépendant du tenseur et de la convergence du vecteur, lesquelles conduiraient à des vibrations longitudinales d'ordre électrostatique. L'unique énergie potentielle que nous adoptons est celle formée avec l'invariant R , dans lequel on a fait les substitutions

$$v = \alpha v', \quad x = \frac{x'}{\alpha}.$$

C'est donc, en écrivant C pour $C\alpha_1\alpha_2\alpha_3$,

$$(1) \quad P = \frac{C}{2} \int_{\omega} \left(\frac{\mathcal{B}_1^2(v)}{\alpha_1} + \frac{\mathcal{B}_2^2(v)}{\alpha_2} + \frac{\mathcal{B}_3^2(v)}{\alpha_3} \right) d\omega.$$

Nous adopterons pour l'énergie cinétique l'expression

$$(2) \quad T = \frac{\rho}{2} \int_{\omega} \left[\beta_1 \left(\frac{\partial v_1}{\partial T} \right)^2 + \beta_2 \left(\frac{\partial v_2}{\partial T} \right)^2 + \beta_3 \left(\frac{\partial v_3}{\partial T} \right)^2 \right] d\omega.$$

Les constantes $\beta\rho$ sont les coefficients d'inertie du milieu. Ce sont les analogues de la densité des milieux matériels isotropes. Mais comme nous considérons ici un milieu rendu anisotrope par son association à la matière, il est clair que ces coefficients d'inertie doivent varier avec la direction.

Formons la variation

$$\delta \int_0^T (P - T) dT,$$

et après avoir intégré par partie les termes relatifs à l'énergie potentielle, annulons les coefficients de δv sous l'intégrale triple. Eu égard à la notation

$$(3) \quad \mathfrak{B}_1(v) = \frac{\partial v_2}{\partial x_3} - \frac{\partial v_3}{\partial x_2},$$

le résultat peut s'écrire

$$(4) \quad -\rho \beta_1 \frac{\partial^2 v_1}{\partial T^2} = C \left(\frac{1}{\alpha_1} \frac{\partial \mathfrak{B}_1(v)}{\partial x_1} - \frac{1}{\alpha_2} \frac{\partial \mathfrak{B}_2(v)}{\partial x_1} \right).$$

Sous l'intégrale double, le coefficient de δv_1 est

$$X_{11}n_1 + X_{12}n_2 + X_{13}n_3,$$

n étant le vecteur normal à un élément superficiel et les X ayant pour valeur

$$X_{11} = 0, \quad X_{ij} = -X_{ji} = C\alpha_i \mathfrak{B}_j(v).$$

Ces quantités représentent les tensions existant dans le milieu et permettent d'écrire le second membre de l'équation (4) sous la forme

$$\frac{\partial X_{11}}{\partial x_1} + \frac{\partial X_{12}}{\partial x_2} + \frac{\partial X_{13}}{\partial x_3}.$$

Ce qui vient d'être dit est relatif au cas où l'élasticité et

l'inertie du milieu, représentées respectivement par les constantes α et β , ont des axes de symétrie communs; le cas plus général sera traité ultérieurement. Je remarquerai aussi que l'on aurait pu adopter l'invariant I, au lieu de l'invariant R, comme on le fait en élasticité. Les résultats eussent été les mêmes sous l'intégrale de volume; mais les tensions sous l'intégrale de surface auraient été différentes et auraient vérifié $X_{ij} = X_{ji}$. Le choix de ces invariants doit donc devoir se faire par l'étude des phénomènes de réflexion et de réfraction. Ce choix ne joue aucun rôle dans ce qui suit, puisqu'on ne considérera qu'un milieu continu indéfini.

Comparons maintenant ces équations à celles que l'on rencontre en électromagnétisme. Ces dernières renferment quatre vecteurs : b et f , les déplacements magnétique et électrique; h et e , les forces magnétomotrice et électromotrice.

Ils vérifient les équations vectorielles

$$(5) \quad b = \sqrt{\mu} / h,$$

$$(6) \quad f = \sqrt{K} / e.$$

Dans les milieux isotropes, les constantes μ et K se réduisent à deux. Ce sont les coefficients magnétique et électrique qui entrent dans les lois de Coulomb relatives au magnétisme et à l'électricité :

$$(6) \quad \text{force} = AK \frac{qq'}{r^2}, \quad \text{force} = \frac{1}{A\mu} \frac{m.m'}{r^2}.$$

La constante A introduite par M. Helmholtz peut être supposée égale à l'unité, en modifiant les homogénéités de μ et K .

Les vecteurs doivent, en outre, vérifier les deux groupes d'équations différentielles

$$(7) \quad -A\mu_i \frac{\partial h_i}{\partial T} = \mathcal{B}_i(e),$$

$$(8) \quad AK_i \frac{\partial e_i}{\partial T} = \mathcal{B}_i(h).$$

Les énergies magnétique et électrique sont formées respecti-

vement avec les scalaires de $b.h$ et de $f.e$. Nous les écrirons, en supprimant le facteur $1/4\pi$,

$$(9) \quad \frac{1}{2} \int_{\omega} (\mu_1 h_1^2 + \mu_2 h_2^2 + \mu_3 h_3^2) d\omega,$$

$$(10) \quad \frac{1}{2} \int_{\omega} (K_1 e_1^2 + K_2 e_2^2 + K_3 e_3^2) d\omega.$$

Telle est la forme que les physiciens donnent actuellement au problème de la propagation des ondes électromagnétiques.

Pour trouver le sens mécanique des grandeurs électriques, identifions l'énergie magnétique (9) à l'énergie potentielle (1), et l'énergie électrique (10) à l'énergie cinétique (2). On en conclut

$$(11) \quad h = \sqrt{\frac{C}{\alpha\mu}} \mathfrak{B}(v), \quad e = -\sqrt{\frac{\rho\beta}{K}} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}.$$

Ces valeurs doivent, en outre, transformer respectivement les groupes (7) et (8) en les groupes (3) et (4). Ceci exige que l'on ait

$$(12) \quad \frac{\mu_i}{\alpha_i} = \varphi, \quad \frac{K_i}{\beta_i} = \psi, \quad i = 1, 2, 3,$$

φ et ψ étant des constantes et, de plus,

$$\frac{1}{A\sqrt{\varphi\psi}} = \sqrt{\frac{C}{\rho}} = \omega,$$

ω étant une vitesse.

Dans les milieux isotropes, cette dernière condition devient

$$A\sqrt{K\mu} = \frac{1}{\omega}.$$

Les systèmes d'unités électrostatiques ou électromagnétiques consistent à supposer

$$\text{soit } A = 1, \quad \mu = 1, \quad \text{soit } A = 1, \quad K = 1.$$

Il semblerait peut-être plus naturel de supposer

$$C = \mu, \quad K = \rho, \quad \text{d'où } A = \frac{1}{C}.$$

ou encore

$$C = \frac{1}{\mu}, \quad K = \frac{1}{\rho}, \quad \text{d'où} \quad A = \rho.$$

Dans la première hypothèse, la version et la vitesse du vecteur électrique représentent les forces; dans la deuxième, les déplacements. On serait arrivé aux mêmes résultats en identifiant les énergies électriques et potentielles et les énergies magnétiques et cinétiques.

Nous concluons de cette discussion que les principes de mécanique adoptés dans l'étude de l'élasticité des milieux matériels conduisent aux équations que les physiciens, en s'appuyant sur des considérations toutes différentes, ont proposées pour expliquer les mouvements électromagnétiques. Mais l'étude de ces mouvements est insuffisante, et il faudra s'adresser à d'autres phénomènes électriques pour préciser l'homogénéité des vecteurs et des constantes qui entrent en jeu.

La symétrie des équations (7) et (8) conduit à quelques remarques intéressantes. Ainsi, l'élimination entre elles soit de e , soit de h , donne

$$(13) \quad -A^2 \mu_1 \frac{\partial^2 h_1}{\partial T^2} = \frac{1}{K_1} \frac{\partial \mathcal{B}_1 h}{\partial x_1} - \frac{1}{K_2} \frac{\partial \mathcal{B}_2 h}{\partial x_2},$$

$$(14) \quad -A^2 K \frac{\partial^2 e_1}{\partial T^2} = \frac{1}{\mu_1} \frac{\partial \mathcal{B}_1 e}{\partial x_1} - \frac{1}{\mu_2} \frac{\partial \mathcal{B}_2 e}{\partial x_2},$$

équation que l'on peut écrire

$$(13') \quad A^2 K_1 K_2 \mu_1 \frac{\partial^2 h_1}{\partial T^2} = \Delta_{1K}(h_1) - \frac{\partial C_K(h_1)}{\partial x_1},$$

$$(14') \quad A^2 \mu_1 \mu_2 K_1 \frac{\partial^2 e_1}{\partial T^2} = \Delta_{1\mu}(e_1) - \frac{\partial C_\mu(e_1)}{\partial x_1},$$

en généralisant les symboles Δ et C .

Ces équations sont toutes semblables à l'équation (4). De même que celle-ci a été déduite des fonctions P et T , on pourrait déduire les équations précédentes de quatre fonctions formées avec les quantités e , h , K et μ , comme le sont les

fonctions P et T avec ν , α et β . En les désignant par T, T_A, P, P_A , on vérifie, à cause des groupes (7) et (8), que

$$(15) \quad T_e = P_A, \quad T_A = P_e.$$

On peut aussi arriver au résultat obtenu par M. Pointing dans le cas de milieux isotropes, que l'accroissement par une unité de temps de l'énergie totale d'un espace s'exprime à l'aide d'une intégrale étendue à la surface. Multiplions, en effet, les groupes (7) et (8) respectivement par les facteurs μ, h, K, e , et ajoutons les résultats. Si on intègre les seconds membres par parties, on obtient

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{A}{2} \frac{d}{dT} \int_{\omega} \mathfrak{S}(ah) d\omega + \frac{A}{2} \frac{d}{dT} \int_{\omega} \mathfrak{S}(fe) d\omega \\ & = \int_{\sigma} [(h_2 e_1 - h_1 e_2) n_1 + (h_1 e_3 - h_3 e_1) n_2 + (h_3 e_2 - h_2 e_3) n_3] ds; \end{aligned} \right.$$

c'est l'expression du théorème énoncé.

§ 3. — *Cas où l'élasticité et l'inertie du milieu ont des plans de symétrie différents.*

Arrivons maintenant à l'examen de l'hypothèse plus générale consistant à admettre que les énergies cinétique et potentielle ne puissent être ramenées simultanément à leurs formes canoniques (10) et (9) par un choix d'axes convenables. Nous pourrions exprimer ce fait en disant que les axes de symétrie du milieu relatifs à l'inertie diffèrent des axes de symétrie relatifs à l'élasticité, ou encore, pour parler le langage des électriciens, qu'il peut coexister dans le même espace deux milieux de symétries différentes, l'un électrique, l'autre magnétique.

Dans ce cas, nous déduirons encore les équations différentielles du mouvement de la variation de l'action. Mais les énergies cinétique et potentielle dépendent des fonctions vectorielles générales de $\frac{\partial v}{\partial T}$ et de $\mathfrak{B}(v)$. Nous les supposons

symétriques, et en nous servant d'un ou de deux points pour représenter les dérivées première ou seconde par rapport au temps, nous les écrivons :

$$(17) \quad 2P = \mathfrak{B} \mathfrak{B}(v) \backslash \alpha /^{-1} \mathfrak{B}(v), \quad 2T = \mathfrak{B} \dot{v} \backslash \beta / \dot{v}.$$

Il en résulte, pour l'une des équations d'équilibre :

$$\begin{aligned} & -(\beta_{11} \ddot{v}_1 + \beta_{12} \ddot{v}_2 + \beta_{13} \ddot{v}_3) \\ & = \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x_1} (\alpha_{11}^{-1} \mathfrak{B}_1(v) + \alpha_{12}^{-1} \mathfrak{B}_2(v) + \alpha_{13}^{-1} \mathfrak{B}_3(v)) \\ - \frac{\partial}{\partial x_2} (\alpha_{21}^{-1} \mathfrak{B}_1(v) + \alpha_{22}^{-1} \mathfrak{B}_2(v) + \alpha_{23}^{-1} \mathfrak{B}_3(v)), \end{cases} \end{aligned}$$

ou, symboliquement,

$$(18) \quad - \backslash \beta / \ddot{v} = \mathfrak{B} \backslash \alpha /^{-1} \mathfrak{B}(v).$$

On introduira les quantités h , e , K et μ à l'aide des relations (11) et (12) du paragraphe précédent, en y supposant C et ρ égaux à l'unité et en modifiant l'homogénéité de α et β .

L'équation précédente deviendra

$$(18') \quad - \backslash K / \ddot{e} = \mathfrak{B} \backslash \mu /^{-1} \mathfrak{B}(e).$$

Posons alors

$$(19) \quad - \dot{h} = \backslash \mu /^{-1} \mathfrak{B}(e) \quad \text{ou} \quad - \backslash \mu / \dot{h} = \mathfrak{B}(e);$$

elle se transforme en

$$(20) \quad \backslash K / \dot{e} = \mathfrak{B}(h).$$

Enfin, l'élimination de e entre (19) et (20) donne

$$(21) \quad - \backslash \mu / \dot{h} = \mathfrak{B} \backslash K /^{-1} \mathfrak{B}(h).$$

Les égalités (19), (20), (18') et (21) remplacent les égalités (7), (8), (14) et (13) du paragraphe précédent, mais sont d'une forme plus compliquée. C'est de ces égalités que M. Heaviside a déduit la surface des ondes électromagnétiques dans le cas général.

Je vais montrer que, par l'emploi des coordonnées obliques,

il est possible de ramener les équations précédentes aux équations canoniques du paragraphe précédent, et par suite d'arriver à la surface des ondes par un procédé de calcul qui reste le même, que les milieux électrique et magnétique coïncident ou non.

Rappelons un résultat obtenu au chapitre I. Soient x et ξ les coordonnées obliques d'un même point rapporté à deux systèmes d'axes obliques;

u et v les projections obliques d'un même vecteur sur ces axes;

\bar{x} , $\bar{\xi}$, \bar{u} et \bar{v} les contraordonnées et contravecteurs correspondants, c'est-à-dire les projections orthogonales de ces vecteurs sur les axes;

$|p|$ et $|\varpi|$ une fonction oblique et son inverse.

Entre ces quantités existent les relations

$$(22) \quad x = |p| \xi, \quad u = |p| v,$$

$$(23) \quad \bar{u} = |\varpi| \bar{v}, \quad \mathcal{B}(\bar{u}) = |p| \mathcal{B}(\bar{v}).$$

Pour transformer les équations (19) et (20), représentons par ε et η ce que deviennent les vecteurs e et h dans le nouveau système d'axes obliques ξ , l'ancien système x étant rectangle, et opérons avec les substitutions (23). Le groupe (19) devient

$$(24) \quad -|p| \mathcal{B} \bar{\varepsilon} = |\mu| |\varpi| \bar{\eta} \quad \text{ou} \quad -\mathcal{B} \bar{\varepsilon} = |\varpi| |\mu| |\varpi| \bar{\eta}.$$

Le second membre de l'égalité (24) est une fonction vectorielle symétrique. Or, on a vu que la fonction $|\varpi|$ peut être déterminée de façon à réduire ce deuxième membre à sa forme canonique. Il suffit d'annuler trois de ses coefficients, ce qui revient à écrire, d'après les notations du chapitre I,

$$(25) \quad \mathfrak{S} \pi_i |\mu| / \pi_j = 0, \quad i = j = 1, 2, 3.$$

Posant, de plus,

$$(26) \quad \mathfrak{S} \pi_i |\mu| / \pi_i = \mu_i,$$

nous ramenons le groupe (20) à la forme (7). On passera de

même des égalités (19) à la forme canonique (8) en posant

$$(27) \quad \mathfrak{S} \pi_i \backslash K / \pi_j = 0, \quad \mathfrak{S} \pi_i \backslash K / \pi_i = K_i.$$

Je remettrai à un prochain paragraphe la démonstration de ce théorème, que les axes obliques auxquels on rapporte ainsi les vecteurs ne sont autres que les diamètres conjugués communs aux ellipsoïdes inverses des fonctions $\backslash K /^{-1}$ et $\backslash \mu /^{-1}$.

§ 4. — Surfaces des vitesses.

Si nous considérons les positions qu'occupent, après l'unité de temps, les ondes planes parties simultanément d'un même point que nous prenons pour origine, on appelle surface des vitesses le lieu des pieds des perpendiculaires abaissées de l'origine sur ces ondes. Son rayon vecteur est donc l'inverse de la vitesse V de propagation.

Partant des équations (7) et (8) et pour ne pas multiplier les notations, représentant par e et h l'amplitude des vibrations correspondant aux déplacements électrique et magnétique, je substitue aux vecteurs e et h les quantités

$$\text{et} \quad \begin{aligned} e_{123} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3}{L} \right) \\ h_{123} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3}{L} \right); \end{aligned}$$

ce qui transforme ces équations en

$$(28) \quad e_3 n_2 - e_2 n_3 = \mu_1 h_1 V, \quad h_3 n_2 - h_2 n_3 = -K_1 e_1 V,$$

d'où l'on déduit

$$(29) \quad \begin{cases} \mu_1 h_1 e_1 + \mu_2 h_2 e_2 + \mu_3 h_3 e_3 & \text{ou} & \mathfrak{S} b e = 0, \\ K_1 e_1 h_1 + K_2 e_2 h_2 + K_3 e_3 h_3 & \text{ou} & \mathfrak{S} f h = 0, \\ \mu_1 h_1 n_1 + \mu_2 h_2 n_2 + \mu_3 h_3 n_3 & \text{ou} & \mathfrak{S} b n = 0, \\ K_1 e_1 n_1 + K_2 e_2 n_2 + K_3 e_3 n_3 & \text{ou} & \mathfrak{S} f n = 0. \end{cases}$$

Si l'on suppose que les angles sont rectangles, les équations (7) et (8) correspondent au cas où les plans de symétrie des

milieux électrique et magnétique coïncident. n est la normale au plan d'onde; $V = \frac{L}{T}$ est la vitesse de propagation de l'onde dont la distance à l'origine est L à l'époque T . Les équations (28) ou (29) expriment que le déplacement magnétique (induction de Maxwell) b ou μh est perpendiculaire à la force électrique e et à la normale à l'onde, tandis que le déplacement électrique f ou $K e$ est perpendiculaire à la force magnétique h et à la normale à l'onde.

Dans la figure ci-jointe, n représente la normale à l'onde perpendiculaire à b et à f ; m est la direction du rayon lumineux perpendiculaire à h . Les arcs indiquent les angles droits.

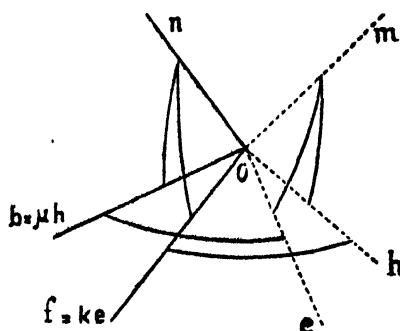


Fig. 2.

Dans le cas où les axes sont obliques, les équations (7) et (8) supposent que les deux milieux sont rapportés à leurs plans de symétrie communs. Les quantités e , h et n sont alors des contravecteurs que je m'abstiendrai de représenter par \bar{e} , \bar{h} et \bar{n} pour ne pas encombrer l'écriture. Au contraire, x_1 , x_2 , x_3 sont les coordonnées *obliques* d'un point du plan d'onde dont l'équation est

$$(29_a) \quad \mathfrak{S} x \bar{n} = x_1 \bar{n}_1 + x_2 \bar{n}_2 + x_3 \bar{n}_3 = V = \frac{L}{T},$$

L étant sa distance à l'origine à l'époque T .

On obtient, en effet, cette relation, si l'on projette sur la perpendiculaire abaissée de l'origine sur l'onde le contour formé par les coordonnées obliques x_{im} d'un point de l'onde.

La condition pour que deux vecteurs x et \bar{n} soient perpendiculaires est alors : $\mathfrak{S} x \bar{n} = 0$.

Ces définitions posées, il n'y a plus lieu de faire une distinction entre les cas de coordonnées obliques ou rectangles si l'on veut déterminer la surface des vitesses.

Éliminons e ou h entre les groupes (28), et nous les transformons en les groupes suivants, dont je n'écris qu'une équation sur trois :

$$(30) \quad \begin{cases} (K_1 n_1^2 + K_2 n_2^2 - \mu_1 K_1 K_2 V^2) h_1 - K_1 n_1 n_2 h_2 - K_2 n_1 n_2 h_3 = 0, \\ (\mu_1 n_1^2 + \mu_2 n_2^2 - K_1 \mu_1 \mu_2 V^2) e_1 - \mu_2 n_1 n_2 e_2 - \mu_3 n_1 n_2 e_3 = 0. \end{cases}$$

L'élimination de h ou de e de chacun de ces groupes conduit au même résultat, qui est :

$$(31) \quad \left\{ \begin{aligned} & \mu_1 \mu_2 \mu_3 K_1 K_2 V^4 - \{ \mu_1 K_1 (\mu_2 K_2 + \mu_3 K_3) n_1^2 \\ & + \mu_2 K_2 (\mu_3 K_3 + \mu_1 K_1) n_2^2 + \mu_3 K_3 (\mu_1 K_1 + \mu_2 K_2) n_3^2 \} V^2 \\ & + (\mu_1 n_1^2 + \mu_2 n_2^2 + \mu_3 n_3^2) (K_1 n_1^2 + K_2 n_2^2 + K_3 n_3^2) = 0. \end{aligned} \right.$$

On a la surface des vitesses en posant $n_{123} = y_{123} V$. Si le système d'axes est oblique, n et y doivent être considérés, d'après ce qui a été dit précédemment, comme des contravecteurs \bar{n} et \bar{y} .

Lorsque les fonctions vectorielles symétriques $\backslash K /$ et $\backslash \mu /$ sont ainsi ramenées à leurs formes canoniques, il est facile de rendre explicites les calculs symboliques à l'aide desquels M. Heaviside, conservant aux fonctions leurs formes générales, est arrivé à cette surface. D'après la notation scalaire, on a

$$\mu_1 y_1^2 + \mu_2 y_2^2 + \mu_3 y_3^2 = \mathfrak{S} y \backslash \hat{\mu} / y, \quad \frac{y_1^2}{\mu_1} + \frac{y_2^2}{\mu_2} + \frac{y_3^2}{\mu_3} = \mathfrak{S} y \backslash \hat{\mu} /^{-1} y,$$

$$K_1 y_1^2 + K_2 y_2^2 + K_3 y_3^2 = \mathfrak{S} y \backslash \hat{K} / y, \quad \frac{y_1^2}{K_1} + \frac{y_2^2}{K_2} + \frac{y_3^2}{K_3} = \mathfrak{S} y \backslash \hat{K} /^{-1} y,$$

quantités que je désignerai encore, pour abrégé, par M , $M^{-1} K$, et K^{-1} . Posons, de plus,

$$\mu_1 \mu_2 \mu_3 = \mu, \quad K_1 K_2 K_3 = k,$$

et appelons β et φ deux vecteurs proportionnels aux déplacements magnétique et électrique b et f .

Les égalités (30) peuvent s'écrire ainsi :

$$(32) \quad \left\{ \begin{array}{l} \beta_1 = \frac{\mu_1 h_1}{K_1 y_1 h_1 + K_2 y_2 h_2 + K_3 y_3 h_3} = \frac{y_1}{\frac{K}{\mu_1} - \frac{k}{K_1}}, \quad \beta_2 = \dots, \\ \varphi_1 = \frac{K_1 e_1}{\mu_1 y_1 e_1 + \mu_2 y_2 e_2 + \mu_3 y_3 e_3} = \frac{y_1}{\frac{M}{K_1} - \frac{\mu}{\mu_1}}, \quad \varphi_2 = \dots, \end{array} \right.$$

Chacun de ces groupes se transforme et, à l'aide des équations (29), devient

$$(33) \quad \sum_{123} \frac{y_i^2}{\frac{K}{\mu_1} - \frac{k}{K_1}} = 0, \quad (33_a) \quad \sum_{123} \frac{y_i^2}{\frac{M}{K_1} - \frac{\mu}{\mu_1}} = 0.$$

On peut encore multiplier par $\frac{\mu_i}{K_i y_i}$ les différents numérateurs des égalités (32), puis ajouter les résultats. La somme des premiers rapports donne l'unité, et par suite on a

$$(34) \quad \sum_{123} \frac{\frac{K_1}{\mu_1} y_1^2}{\frac{K}{\mu_1} - \frac{k}{K_1}} = 1, \quad \sum_{123} \frac{\frac{\mu_1}{K_1} y_1^2}{\frac{M}{K_1} - \frac{\mu}{\mu_1}} = 1.$$

(34), (33) et (31) sont cinq formes équivalentes de la surface des vitesses.

§ 5. — Surface des ondes.

La surface des ondes est, par définition, l'enveloppe des ondes planes émanées de l'origine après l'unité de temps. Elle résulte donc de l'élimination du vecteur φ entre les secondes équations (32) et leurs différentielles, avec la condition que le vecteur y satisfasse à l'équation de la surface des vitesses (29). On serait conduit aux mêmes résultats en opérant sur le premier groupe (32).

Or, les équations (32) écrites ainsi :

$$(35) \quad y_1 = \varphi_1 \left(\frac{M}{K_1} - \frac{\mu}{\mu_1} \right), \quad y_2 = \dots,$$

puis multipliées par φ_{123} et ajoutées, donnent

$$(36) \quad 0 = M \left(\frac{\varphi_1^2}{K_1} + \frac{\varphi_2^2}{K_2} + \frac{\varphi_3^2}{K_3} \right) - \mu \left(\frac{\varphi_1^2}{\mu_1} + \frac{\varphi_2^2}{\mu_2} + \frac{\varphi_3^2}{\mu_3} \right),$$

en tenant compte de la condition que le vecteur φ , proportionnel au déplacement Ke , est perpendiculaire au vecteur y d'après (29). On pourrait écrire ce dernier résultat en notation scalaire

$$\mathfrak{S} y | \mu | y \cdot \mathfrak{S} \varphi | K |^{-1} \varphi - \mu \mathfrak{S} \varphi | \mu |^{-1} \varphi = 0;$$

mais je préfère conserver les formes explicites pour plus de clarté.

Prenons les différentielles de (35) relatives à y et φ , et multiplions les égalités obtenues ainsi respectivement par φ_{123} . La somme des résultats, retranchée de la différentielle de (36), donne l'équation suivante, débarrassée des différentielles de φ :

$$(37) \quad \sum_{i=123} \partial y_i \left\{ \varphi_i - \mu_i y_i \left(\frac{\varphi_1^2}{K_1} + \frac{\varphi_2^2}{K_2} + \frac{\varphi_3^2}{K_3} \right) \right\} = 0.$$

D'autre part, si x_{123} sont les coordonnées *obliques* d'un point de la surface d'onde correspondant au point de la surface des vitesses dont les contraordonnées sont y_{123} , on a, par la propriété des enveloppes, pour des valeurs quelconques de dy ,

$$(38) \quad x_1 \partial y_1 + x_2 \partial y_2 + x_3 \partial y_3 \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S} x dy = 0.$$

La comparaison de (37) et (38) donne

$$\frac{\varphi_1 - \mu_1 y_1 \left(\frac{\varphi_1^2}{K_1} + \frac{\varphi_2^2}{K_2} + \frac{\varphi_3^2}{K_3} \right)}{x_1} = \dots$$

Multiplions les deux termes de ces rapports par $\left(\frac{\varphi}{K} \right)_{123}$ et

ajoutons. Leur valeur commune est alors

$$\frac{\left(\frac{\varphi_1^2}{K_1} + \frac{\varphi_2^2}{K_2} + \frac{\varphi_3^2}{K_3}\right) \left(1 - \frac{\mu_1 \nu_1 \varphi_1}{K_1} - \frac{\mu_2 \nu_2 \varphi_2}{K_2} - \frac{\mu_3 \nu_3 \varphi_3}{K_3}\right)}{x_1 \frac{\varphi_1}{K_1} + x_2 \frac{\varphi_2}{K_2} + x_3 \frac{\varphi_3}{K_3}}.$$

Mais, d'après les valeurs (35) de φ , le deuxième facteur du numérateur n'est autre que le premier membre de (33_a), et par suite est nul. On a donc

$$\mathfrak{S} x \frac{\varphi}{K} = 0 \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S} x e = 0 \quad \text{et} \quad \mathfrak{S} x \frac{\beta}{\mu} = 0 \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S} x h = 0.$$

Le vecteur x est donc perpendiculaire aux vecteurs e et h .

Cette propriété va nous conduire à la surface des ondes. Désignons par W la distance de l'origine au point x_{113} de cette surface, par m la direction de cette droite, ce qui donne

$$x_{113} = m_{113} W.$$

Les équations qui précèdent deviennent

$$\mathfrak{S} m h = 0, \quad \mathfrak{S} m e = 0,$$

et celle (29_a)

$$\mathfrak{S} m n = \frac{V}{W} = \cos V W,$$

m étant un vecteur et n un contravecteur.

De ces relations ou par de simples considérations géométriques, on déduit les groupes suivants :

$$K_i e_j m_i - K_j e_i m_j = \frac{h_k}{W}, \quad \mu_i h_j m_i - \mu_j h_i m_j = -\frac{e_k}{W},$$

dans lesquels ijk sont différents et égaux à 123. On peut les écrire

$$(39) \quad f_i m_j - f_j m_i = \frac{1}{W} \frac{b_k}{\mu_k}, \quad b_i m_j - b_j m_i = \frac{1}{W} \frac{f_k}{K_k}.$$

De ces équations, toutes semblables à celles (28), on déduira les mêmes conséquences, à la condition de substituer à V l'in-

verse de W , à μ et K leurs inverses, et à la contraordonnée y la coordonnée x .

L'équation explicite de la surface tirée du développement d'une des formes (34), (33) ou (31), est

$$(40) \quad \left(\frac{1}{\mu k} - \left(\frac{1}{\mu_1 K_1} \left(\frac{1}{\mu_2 K_2} + \frac{1}{\mu_3 K_3} \right) x_1^2 \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{\mu_2 K_2} \left(\frac{1}{\mu_3 K_1} + \frac{1}{\mu_1 K_3} \right) x_2^2 + \frac{1}{\mu_3 K_3} \left(\frac{1}{\mu_1 K_1} + \frac{1}{\mu_2 K_1} \right) x_3^2 \right) \right. \\ \left. + \left(\frac{x_1^2}{\mu_1} + \frac{x_2^2}{\mu_2} + \frac{x_3^2}{\mu_3} \right) \left(\frac{x_1^2}{K_1} + \frac{x_2^2}{K_2} + \frac{x_3^2}{K_3} \right) = 0. \right.$$

Cette surface, dans le cas d'axes rectangles, a été étudiée⁽¹⁾ comme étant celle des singularités du complexe du second ordre. Ses sections par les plans de symétrie sont des ellipses, car, pour $x_3 = 0$, on a

$$\left(\frac{x_1^2}{\mu_1} + \frac{x_2^2}{\mu_2} - \frac{1}{K_3 \mu_1 \mu_2} \right) \left(\frac{x_1^2}{K_1} + \frac{x_2^2}{K_2} - \frac{1}{\mu_2 K_1 K_2} \right) = 0.$$

Elle présente donc les quatre points coniques et les quatre plans tangents singuliers réels de la surface d'onde de Fresnel.

On peut appliquer à son investigation le procédé de Lamé⁽²⁾. En effet, cette surface est l'enveloppe du plan

$$n_1 x_1 + n_2 x_2 + n_3 x_3 = V,$$

les paramètres n et V étant assujettis à satisfaire à l'équation des vitesses (31). Or, si on pose

$$n_1 = V \sqrt{\mu_2 \mu_3 K_2 K_3} y_1, \quad n_2 = \dots,$$

elle est encore l'enveloppe du plan

$$\sum_{123} y_1 x_1 \sqrt{\mu_2 \mu_3 K_2 K_3} = 1,$$

les y étant assujettis à satisfaire à l'équation de la surface

(1) Salmon-Fiedler, *Geometrie der Raumes*.

(2) Lamé, *Leçons sur l'élasticité*, n° 980.

d'onde. De plus, le plan considéré est le plan polaire du point x relativement à l'ellipsoïde

$$(41) \quad \sum_{123} y_i^2 \sqrt{\mu_2 \mu_3 K_2 K_3} = 1.$$

Les deux points x et y , appartenant à la surface d'onde, sont donc conjugués, en ce sens que chacun d'eux est le pôle, relativement à l'ellipsoïde (41), du plan tangent à la surface au point correspondant.

Je crois intéressant d'indiquer à quoi tient la simplification qui se présente pour l'équation de cette surface lorsqu'on la rapporte à des axes obliques. M. Heaviside, en la rapportant à des axes rectangles, écrit son équation

$$1 - \mathfrak{S}x \backslash K \mu /^{-1} x + \mathfrak{S}x \backslash K /^{-1} x \cdot \mathfrak{S}x \backslash \mu /^{-1} x = 0,$$

où l'on a explicitement

$$(42) \quad \mathfrak{S}x \backslash \mu /^{-1} x = \mu_{11}^{-1} x_1^2 + \dots + 2\mu_{22}^{-1} x_2 x_3 + \dots,$$

$$(43) \quad \mathfrak{S}x \backslash K /^{-1} x = K_{11}^{-1} x_1^2 + \dots + 2K_{22}^{-1} x_2 x_3 + \dots,$$

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} D_\mu D_K \mathfrak{S}x \backslash K \mu /^{-1} x &= (K_{22} \mu_{33} - K_{23} \mu_{23} + K_{33} \mu_{22} - K_{23} \mu_{23}) x_1^2 + \dots \\ &+ 2(K_{21} \mu_{31} - K_{23} \mu_{11} + K_{31} \mu_{21} - K_{11} \mu_{23}) x_2 x_3 + \dots \end{aligned} \right.$$

D_K et D_μ sont les déterminants des fonctions $\backslash K /$ et $\backslash \mu /$; $\mu_{11}^{-1} \dots$, les inverses $(\mu_{22} \mu_{33} - \mu_{23}^2) \cdot \frac{1}{D_\mu} \dots$ des coefficients de ces fonctions; les termes supprimés se déduisent de ceux écrits par permutation des indices.

La réduction à laquelle on est arrivé provient de ce que les trois ellipsoïdes correspondant à ces trois expressions admettent un même système de diamètres conjugués. C'est ce que je vais établir.

Transformons, à cet effet, les expressions (42) et (43) à l'aide de la fonction vectorielle oblique

$$x = |p| \xi,$$

et annulons les doubles produits des variables ξ . Les égalités qui en résultent sont, pour la fonction (43),

$$\mathfrak{S}P_i \backslash K /^{-1} P_j = 0 \quad (i, j \text{ différents et égaux à } 1, 2, 3).$$

Le résultat rendu explicite pour deux de ces équations est

$$(45) \begin{cases} 0 = p_{11}(K_{11}^{-1}p_{13} + K_{12}^{-1}p_{23} + K_{13}^{-1}p_{33}) + p_{21}(K_{21}^{-1}p_{13} + K_{22}^{-1}p_{23} + K_{23}^{-1}p_{33}) \\ \quad + p_{31}(K_{31}^{-1}p_{13} + K_{32}^{-1}p_{23} + K_{33}^{-1}p_{33}), \\ 0 = p_{21}(K_{11}^{-1}p_{13} + K_{12}^{-1}p_{23} + K_{13}^{-1}p_{33}) + p_{21}(K_{21}^{-1}p_{13} + K_{22}^{-1}p_{23} + K_{23}^{-1}p_{33}) \\ \quad + p_{31}(K_{31}^{-1}p_{13} + K_{32}^{-1}p_{23} + K_{33}^{-1}p_{33}). \end{cases}$$

L'élimination de p_{11} entre ces dernières donne, en exprimant les p et les K^{-1} par leurs inverses ϖ et K , la dernière des égalités suivantes, dont les autres s'obtiennent par la même méthode :

$$(46) \left\{ \begin{aligned} \frac{K_{11}\varpi_{11} + K_{12}\varpi_{12} + K_{13}\varpi_{13}}{p_{11}} &= \frac{K_{12}\varpi_{11} + K_{22}\varpi_{12} + K_{32}\varpi_{13}}{p_{21}} \\ &= \frac{K_{13}\varpi_{11} + K_{23}\varpi_{12} + K_{33}\varpi_{13}}{p_{31}}. \end{aligned} \right.$$

On aurait de même

$$(47) \quad \frac{\mu_{11}\varpi_{11} + \mu_{12}\varpi_{12} + \mu_{13}\varpi_{13}}{p_{11}} = \dots\dots;$$

d'où, en vertu de la relation $\varpi_{11}p_{11} + \varpi_{22}p_{21} + \varpi_{33}p_{31} = 0$,

$$(48) \quad \mathfrak{S} \pi_i \backslash K / \pi_j = 0;$$

de même,

$$(49) \quad \mathfrak{S} \pi_i \backslash \mu / \pi_j = 0.$$

Ceci démontre tout d'abord la proposition énoncée sans démonstration à la fin du § 3.

En second lieu, si on égale à s les quotients des rapports (46) et (47) et si on élimine ϖ des résultats, on obtient une équation cubique en s qui déterminera les grandeurs, puis les directions des diamètres conjugués communs.

En troisième lieu, si on désigne par $a_{11}a_{12}\dots$ les coefficients du troisième ellipsoïde (44), il faut établir qu'ils vérifient les égalités

$$(50) \quad \mathfrak{S} \pi_i \backslash a / \pi_j = 0 \quad \text{ou} \quad \mathfrak{S} P_i' \backslash a / {}^{-1}P_j' = 0,$$

où i diffère de j .

Or, si on opère sur (48), (49) comme on a opéré sur (45), en

associant une équation du groupe (48) à une du groupe (49), on retrouve des égalités du type (46), (47), dans lesquelles les coefficients K sont remplacés par ceux α du troisième ellipsoïde.

Les équations (50) se trouvent démontrées.

§ 6. — Polarisation rotatoire.

Je ne me propose pas de traiter les nombreux problèmes qui se rattachent à la propagation des ondes. Pourtant, l'un d'eux, celui relatif à la polarisation rotatoire, offre un exemple si simple de l'emploi que l'on peut faire des notations employées précédemment, que j'en dirai quelques mots.

Je considérerai d'abord l'invariant signalé à la fin du § 7, chapitre I,

$$\Sigma (\lambda_{ij} l_{ij}), \quad i, j = 1, 2, 3,$$

où

$$l_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}, \quad \lambda_{ij} = \frac{\partial \mathfrak{B}_i(v)}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathfrak{B}_j(v)}{\partial x_i}.$$

Le coefficient de δv , dans l'expression

$$\delta \int_{\omega} \Sigma (\lambda l) d\omega,$$

donnera les forces qui produisent la rotation du plan de polarisation soit dans les milieux isotropes, soit dans les milieux naturellement anisotropes ou rendus tels par des actions mécaniques. Dans le cas d'anisotropie, on doit substituer à v et x des fonctions vectorielles symétriques qui, par un choix d'axes convenables, peuvent s'écrire :

$$x_i = \alpha_i x'_i, \quad v_i = \frac{v'_i}{\alpha_i}.$$

Ces axes sont ou les axes principaux du cristal, ou ceux de l'ellipsoïde des pressions mécaniques que l'on exerce. La force que l'on en déduit dépend des dérivées troisièmes en x et s'écrit explicitement

$$\alpha_1 \frac{\partial^3 \mathfrak{B}_1(v)}{\partial x_1^3} + \alpha_2 \frac{\partial^3 \mathfrak{B}_1(v)}{\partial x_2^3} + \alpha_3 \frac{\partial^3 \mathfrak{B}_1(v)}{\partial x_3^3}.$$

On sait que l'existence de ces termes suffit pour expliquer la rotation de la vibration dans les cas énoncés plus haut.

Mais la polarisation rotatoire peut se présenter dans d'autres circonstances. Elle peut être provoquée par des actions électriques ou magnétiques. Dans ce cas, l'invariant servant à former l'énergie devra être une fonction de la direction de l'action magnétique. Désignons par p_{123} les cosinus de cette direction, par c_{123} trois constantes, et soit posé

$$\frac{\partial}{\partial p} = c_1 p_1 \frac{\partial}{\partial x_1} + c_2 p_2 \frac{\partial}{\partial x_2} + c_3 p_3 \frac{\partial}{\partial x_3}.$$

L'énergie élémentaire pour un milieu quelconque soumis à une action magnétique sera

$$\frac{\partial v_1}{\partial T} \cdot \frac{\partial \mathcal{B}_1 v}{\partial p} + \frac{\partial v_2}{\partial T} \cdot \frac{\partial \mathcal{B}_2 v}{\partial p} + \frac{\partial v_3}{\partial T} \cdot \frac{\partial \mathcal{B}_3 v}{\partial p}.$$

La force que l'on en déduit a pour composantes

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial \mathcal{B}_i(v)}{\partial p}.$$

On retrouve la forme proposée par Maxwell lorsque le milieu devient isotrope et que les constantes c sont égales.

Il sera, dans tous les cas, facile de passer de la variable v aux variables h et e , et de trouver ce que deviennent les deux groupes d'équations (7) et (8) existant entre ces variables.

§ 7. — Comparaison avec la théorie de Fresnel.

La théorie des ondes électromagnétiques, telle qu'on vient de l'exposer, est-elle la même que celle des ondes lumineuses de Fresnel? La réponse à cette question s'obtiendra en examinant le cas particulier où l'un des milieux fictifs considérés est isotrope.

Supposons d'abord le milieu magnétique isotrope, c'est-à-dire $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$. Les conséquences que l'on en tire au point

de vue de l'orientation des divers vecteurs peuvent se traduire par la figure ci-contre.

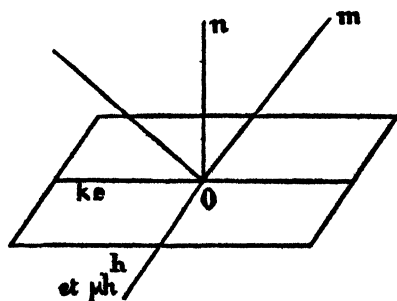


Fig. 4.

Cette figure correspond à la théorie électromagnétique de Maxwell si on considère la vibration lumineuse comme représentée par la force électrique e . Cette force est perpendiculaire au rayon lumineux m et oblique au plan de l'onde. Elle correspond à la théorie que Lamé a fondée sur l'élasticité si la force magnétique h représente la vibration lumineuse. Cette vibration est dans le plan d'onde, mais non dans celui du rayon m et de la normale à l'onde n . Ni l'une ni l'autre de ces hypothèses ne satisfait à la théorie de Fresnel, qui exige que la vibration soit dans le plan d'onde et dans le plan mOn . Si on suppose le milieu électrique isotrope, c'est-à-dire $K_1 = K_2 = K_3$, il suffit de permuter les lettres e, h, μ en h, e, K dans la figure, et le résultat énoncé n'est pas essentiellement modifié.

Il en est tout autrement si on considère la vibration lumineuse représentée non par les forces électrique et magnétique, mais par ce que Maxwell a appelé les déplacements électrique ou magnétique f ou b . Supposons, en effet, $\mu_1 = \mu_2 = \mu_3$, et remplaçons e par sa valeur $\frac{f}{K}$ dans les équations (14).

Elles deviennent

$$\frac{\partial^2 f_1}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{1}{K_1} \frac{\partial f_1}{\partial x_2} - \frac{1}{K_2} \frac{\partial f_2}{\partial x_1} \right) - \frac{\partial}{\partial x_3} \left(\frac{1}{K_2} \frac{\partial f_2}{\partial x_1} - \frac{1}{K_1} \frac{\partial f_1}{\partial x_2} \right).$$

Les trois équations ainsi obtenues, différenciées et ajoutées,

donnent

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1} + \frac{\partial f_2}{\partial x_2} + \frac{\partial f_3}{\partial x_3} \right) = 0,$$

et sont compatibles avec les conditions admises dans la théorie de Fresnel. Mais alors deux modifications sont nécessaires dans l'expression de l'énergie. En premier lieu, l'énergie cinétique doit être le carré de la vitesse de la vibration et non une fonction quadratique de ses composantes. En second lieu, l'énergie potentielle n'est plus une fonction quadratique des versions. On se souvient (chapitre II) que, dans le passage d'un milieu isotrope à un milieu anisotrope, les versions n'avaient été conservées qu'en transformant v et x par des fonctions vectorielles l'une de l'autre. Pour obtenir les équations de Fresnel, il faudrait transformer seulement le vecteur u par une fonction vectorielle symétrique. Au point de vue mathématique, toutes ces hypothèses sont acceptables; au point de vue physique, elles correspondent à des façons très différentes de concevoir comment s'établit l'anisotropie d'un milieu. En l'absence de faits d'expérience, nous ne poursuivrons pas plus loin cette discussion. Nous concluons simplement du cas particulier que nous venons d'examiner que l'étude de l'électricité pourrait nous éclairer sur l'exactitude des assertions de Fresnel. En effet, si la vibration lumineuse est représentée par la force magnétique ou électrique, ce sont les formules de Maxwell ou de Lamé qu'il faut adopter; si, au contraire, cette vibration correspond au déplacement magnétique ou électrique, les hypothèses de Fresnel doivent être admises.

RECHERCHES

SUR LA

RÉPARTITION MOYENNE DES PLUIES

DANS LE DÉPARTEMENT DE LA GIRONDE

PAR M. G. RAYET

DIRECTEUR DE L'OBSERVATOIRE DE BORDEAUX.

La Commission météorologique m'a confié, en 1881, le soin d'organiser à la surface du département un réseau de stations pluviométriques dont les observations devaient, dans sa pensée, servir à étudier les lois de la distribution des chutes d'eau dans la Gironde et dans les régions voisines. Le nombre des postes udométriques, qui était de 32 à l'origine, s'est successivement accru, et dans la dernière année il atteignait le nombre de 41, les lacunes du réseau primitif ayant peu à peu été comblées par le concours d'observateurs dévoués.

Les premières observations ont commencé le 1^{er} juin 1881, mais celles des premiers mois portent la trace des hésitations naturelles à une période d'essais; aussi j'ai fait abstraction des résultats obtenus pendant les six premiers mois et je ne considère, dans le résumé actuel, que les observations des dix années qui s'étendent du 1^{er} décembre 1881 au 30 novembre 1891. En adoptant ces dernières limites j'ai, en outre, eu l'avantage de faire commencer mon travail avec l'année météorologique 1882.

Les observations résumées dans cette note ont été faites à 8 heures du matin à l'aide des pluviomètres de l'Association scientifique, pluviomètres dont la surface est de 4 décimètres carrés.

Des inspections fréquentes, une comparaison minutieuse des résultats, ont d'ailleurs montré que ces observations avaient été faites dans de bonnes conditions et qu'elles n'étaient entachées d'aucune erreur systématique. Elles sont d'ailleurs rigoureusement comparables, ayant été faites avec des instruments identiques observés aux mêmes heures.

Pour 27 stations [La Coubre, Phare de Grave, Soulac, Saint-Nicolas, Grandmont, Phares d'Hourtin, l'Alexandre, Moutchic, Gressier, Gleize-Vieille, Le Porge, Piqucy, Audenge, La Salie, Saint-Julien, Belin, Saint-André-de-Cubzac, Floirac, Talence, les Églisottes, Lussac, Sauvelerre, Saint-André-du-Bois, Machorre, La Réole, Col-de-Fer, Captieux], les observations sont rigoureusement complètes, et ne présentent aucune lacune. Dans 8 autres [Arès, Cazaux, Sainte-Hélène, Pierroton, Saint-Savin, Roaillan, Coutras, Grignols], il y a des lacunes s'étendant sur un petit nombre de mois. Enfin, les observations de Cavignac n'ont commencé qu'en 1883.

Les lacunes qui existent dans les stations anciennes ont pu être pratiquement comblées à l'aide de cette remarque, vraie pour le département au moins, que le rapport des quantités de pluie tombée pendant la même saison dans deux stations voisines demeure presque constant quelle que soit la quantité absolue de pluie mesurée dans les instruments. Ce fait, qui tient à la régularité de la distribution des pluies dans la région de la Gironde, est démontré par les tableaux suivants dressés pour chaque saison de l'année.

Les tableaux donnent le quotient obtenu en divisant la quantité d'eau recueillie dans la première station, la station où il y a une lacune à combler, par celle mesurée dans la seconde; les variations de ces nombres ne me paraissent pas excéder la limite des erreurs permises dans des observations pluviométriques.

Comparaison des quantités de pluie dans deux stations voisines. I

ANNÉE météorolo- gique	ARÈS — LE PORGE				CAZAUX — LA SALIE			
	Hiver	Print ^s	Été	Aut ^e	Hiver	Print ^s	Été	Aut ^e
1882	1,15	0,84	0,92	0,90	1,18	1,03	1,03	1,46
1883	0,88	0,95	1,07	0,88	1,36	1,02	0,94	1,17
1884	0,91	0,80	1,01	0,92	1,02	0,92	0,82	1,32
1885	1,02	0,88	0,83	0,93	—	0,99	1,02	0,75
1886	0,96	1,05	1,07	1,03	1,15	1,21	0,89	—
1887	0,84	1,01	0,94	—	1,01	—	—	—
1888	0,96	0,88	1,06	1,04	—	—	—	—
1889	0,87	0,95	1,07	0,98	1,09	1,08	1,90	1,28
1890	1,01	0,92	—	0,98	1,15	1,28	1,28	1,12
1891	1,09	0,94	1,23	1,05	1,30	1,26	1,30	1,18
	0,97	0,92	1,02	0,97	1,16	1,10	1,15	1,17

ANNÉE météorolo- gique	SAINTÉ-HELENE — LE PORGE				PIERROTTON — AUDENCE			
	Hiver	Print ^s	Été	Aut ^e	Hiver	Print ^s	Été	Aut ^e
1882	0,99	1,15	1,08	0,97	—	—	—	—
1883	—	0,92	0,59	0,55	1,07	0,75	0,59	0,82
1884	0,77	—	—	—	1,04	1,17	0,95	0,80
1885	—	—	—	0,97	1,15	0,96	—	0,95
1886	1,00	1,14	1,48	0,85	1,09	0,96	0,90	0,88
1887	0,97	1,01	1,25	1,00	1,05	1,13	1,04	0,75
1888	1,19	0,78	0,97	0,89	1,03	1,02	0,95	0,75
1889	0,90	0,99	0,91	0,90	1,04	1,12	0,88	0,89
1890	1,14	1,11	1,25	0,90	1,12	1,07	0,96	1,00
1891	1,30	1,01	0,95	1,16	1,14	1,19	1,18	1,30
	1,03	1,01	1,06	0,92	1,08	1,04	0,93	0,90

Comparaison des quantités de pluie dans deux stations voisines.

ANNÉE météorolo- gique	SAINT-SAVIN — CAVIGNAC				ROAILLAN — CAPTIEUX			
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Hiver	Print'	Été	Aut'
1882	»	»	»	»	—	—	—	—
1883	»	»	»	»	—	—	—	—
1884	0,90	0,98	0,81	1,10	0,88	1,03	0,94	1,44
1885	0,87	0,97	0,90	0,90	0,90	0,97	0,85	1,00
1886	0,85	0,83	0,85	—	1,14	1,18	0,91	1,24
1887	—	0,81	0,80	0,89	—	0,80	1,08	1,03
1888	1,00	0,96	0,90	0,89	1,13	1,02	1,21	1,06
1889	0,92	1,05	0,95	0,78	0,90	1,03	1,01	1,05
1890	0,87	0,97	0,92	0,91	1,21	1,13	0,94	0,90
1891	0,93	0,93	0,90	0,82	1,00	—	0,78	—
	0,91	0,94	0,90	0,90	1,02	1,02	0,94	1,12

ANNÉE météorolo- gique	COUTRAS — LES ÉGLISOTTES				GRIGNOLS — CAPTIEUX			
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Hiver	Print'	Été	Aut'
1882	0,76	0,95	0,98	1,04	0,87	0,92	0,87	—
1883	1,04	1,20	0,99	0,87	1,12	1,20	0,88	0,82
1884	1,13	0,71	1,40	0,80	0,66	1,18	1,00	1,39
1885	0,98	0,94	—	0,88	0,97	1,00	0,92	0,91
1886	0,96	0,98	0,81	—	0,85	0,95	0,71	1,08
1887	—	0,88	0,87	0,90	0,70	0,85	1,06	0,78
1888	0,85	0,90	1,06	0,84	0,91	0,94	1,02	0,90
1889	0,78	0,92	0,62	0,96	0,95	0,99	—	—
1890	0,98	0,97	0,88	1,05	—	1,04	1,04	0,89
1891	0,97	1,00	0,97	0,93	0,82	0,96	0,78	0,92
	0,92	0,95	0,95	0,92	0,88	0,90	0,92	0,96

Les lacunes des stations d'Arès, Cazaux, Sainte-Hélène, Pierroton, Saint-Savin, Roaillan, Coutras et Grignols ont pu ainsi être comblées au moyen des quotients précédents, et la moyenne décennale de la quantité de pluie tombée dans ces localités ne peut être erronée que d'un petit nombre de millimètres.

Le calcul des moyennes de la station de Cavignac, où les observations n'ont commencé qu'en 1883, a été plus difficile et présente peut-être des incertitudes un peu plus grandes. Les observations des huit années (1884-1891) de Cavignac ont été comparées à celles des huit années correspondantes de Saint-Savin et le quotient ainsi déterminé a servi au calcul des observations des deux années manquantes. Les nombres ainsi obtenus ont ensuite été combinés avec le résultat des observations réelles de 1883 à 1891 pour établir les chiffres de Cavignac pour les différentes saisons.

Par suite de ce mode de procéder, j'ai pu obtenir pour chaque saison et pour l'année entière la moyenne décennale des quantités de pluie dans trente-six stations. Ces chiffres, qui figurent dans les tableaux de la fin de cette note, ont ensuite été reportés sur des cartes et ont servi à tracer les courbes d'égales quantités de pluie pour l'année entière et pour les quatre saisons. Ces courbes n'ont certainement pas un tracé rigoureux, mais la facilité avec laquelle on détermine leur contour permet d'affirmer que leur disposition et leur forme générale correspondent à un phénomène bien réel.

Les courbes de la carte relative à la distribution moyenne et annuelle des pluies offrent la plus grande analogie avec celles des cartes qui ont déjà été publiées dans les rapports annuels de la Commission météorologique; j'ai, en effet, déjà bien souvent fait observer que le mode de distribution des chutes d'eau dans la Gironde présentait une constance remarquable, et la ressemblance des courbes moyennes avec les courbes annuelles n'est qu'une autre forme du même phénomène.

Il résulte d'un examen de la carte des moyennes annuelles (planche I) des conséquences déjà connues, mais que je dois, néanmoins, signaler de nouveau :

1° Dans la partie du département de la Gironde comprise entre le fleuve et l'Océan, la quantité de pluie va rapidement en croissant du nord au sud, et cette croissance se continue jusqu'aux Pyrénées. La quantité moyenne de pluie est de 813 millimètres à la Pointe-de-Grave et de 1081 millimètres à Audenge.

2° Il y a un maximum de pluie bien marqué au voisinage de la ligne de partage des eaux entre l'Océan et la Garonne. C'est ce qu'indique la forme des courbes d'égale pluviosité sur le Médoc et la Lande, courbes qui semblent avoir pour axes l'arête de partage et dont tous les sommets sont dirigés vers le nord.

3° Un minimum relatif de pluie existe sur les rives de la Gironde et de la Garonne.

4° Les environs de La Réole constituent une région sèche bien marquée. La quantité de pluie à La Réole est de 676 millimètres, contre 801 millimètres à l'Observatoire de Floirac et 1081 millimètres à Audenge.

5° Il y a un maximum relatif de pluie sur les hauts plateaux du Bourgeais et la rive droite de l'Isle et de la Dronne.

6° Enfin, à latitude égale, la chaîne des dunes accumule la pluie dans les stations qu'elle protège directement des vents de l'Océan. C'est ainsi qu'on observe sur les bords de l'Océan, en allant de l'ouest à l'est, une augmentation très rapide des quantités de pluie.

La période décennale du 1^{er} décembre 1881 au 30 novembre 1891 présente d'ailleurs ceci de particulier de donner pour Bordeaux une quantité de pluie qui paraît être très voisine de la moyenne qui convient à cette ville. La carte de la distribution annuelle des pluies est donc un peu plus qu'une carte décennale et ne peut différer beaucoup d'une véritable carte moyenne. Une plus longue période d'observations est cependant indispensable pour établir l'exactitude de cette dernière conclusion.

A l'aide des tableaux numériques qui terminent cette note, j'ai construit, en outre, des cartes qui représentent la distribution moyenne des pluies pour chaque saison de l'année. Ces

cartes sont celles des planches II, III, IV et V et leur examen présente quelque intérêt.

La forme générale des courbes, qui sur les cartes de saisons ont dû être tracées de 25 en 25 millimètres, reste analogue à celle des courbes annuelles, leur physionomie n'est pas altérée. Le mode de distribution des pluies ne change donc pas avec les saisons; il y a toujours un maximum sur la ligne de partage des eaux du Médoc et la pluie va toujours en augmentant d'intensité de la Pointe-de-Grave au bassin d'Arcachon; le minimum de La Réole existe dans chaque saison.

Cependant, en ce qui concerne le Médoc et la région des Landes girondines, les courbes de l'automne et de l'hiver sont beaucoup plus allongées dans le sens nord-sud que les courbes relatives au printemps et à l'été; ces dernières sont en quelque sorte plus aplaties. Ce résultat est rendu sensible non seulement par l'examen des cartes, mais encore par le tableau numérique suivant, obtenu en comparant la quantité de pluie qui tombe dans chaque saison au Phare de Grave, à Sainte-Hélène, à Arès, à Audenge, à Machorre, aux Églisottes et à La Réole, avec celle recueillie pendant les mêmes périodes à l'observatoire de Floirac.

Comparaison des quantités de pluie dans diverses stations avec la quantité de pluie de l'Observatoire de Floirac.

	Hiver	Printemps	Été	Automne	Année
Phare de Grave	1,07	0,87	0,80	1,26	1,01
Sainte-Hélène.....	1,38	1,17	1,03	1,33	1,23
Arès.....	1,30	1,07	1,02	1,41	1,21
Audenge.....	1,30	1,18	1,27	1,53	1,35
Machorre.....	0,92	1,01	1,02	0,90	0,96
Les Églisottes.....	1,07	1,10	1,08	1,04	1,07
La Réole.....	0,74	0,89	0,96	0,79	0,84

Pour les stations situées dans le Médoc et dans la Lande, sur la ligne de la Pointe-de-Grave au bassin d'Arcachon, les quotients relatifs au printemps et à l'été sont tous inférieurs au rapport

moyen annuel; dans ces régions, le printemps et l'été sont secs relativement à Bordeaux. Pour les stations placées dans l'intérieur des terres, le quotient reste presque invariable avec les saisons; le climat est, au point de vue de la pluie, tout à fait comparable à celui de Bordeaux. Dans la région du minimum de La Réole, les phénomènes sont contraires à ceux qu'offre le Médoc; c'est le printemps et l'été qui sont pluvieux relativement à l'Observatoire.

J'espère que les résultats contenus dans cette note auront quelque intérêt; je crois, en tout cas, qu'ils démontrent que la période de dix ans que j'ai soumise à la discussion a été suffisante pour établir le mode de distribution de la pluie dans la plus grande partie du département.

J'ajouterai maintenant à cette note le tableau, par saisons de chaque année, des quantités de pluie recueillies dans les diverses stations du département de la Gironde. C'est sur ces nombres que ma discussion est basée.

Les nombres soulignés sont ceux qui comblent les lacunes de quelques séries d'observations; j'ai indiqué comment ils avaient été obtenus.

(Décembre 1891.)

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	LA COUBRE					PHARE DE GRAVE				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	132,0	141,0	83,0	365,0	721,0	122,5	182,0	105,7	464,0	874,2
1883	270,0	183,0	112,0	270,3	835,3	264,4	180,9	145,2	337,8	937,0
1884	142,8	188,7	79,0	130,3	510,8	128,1	166,7	104,8	142,5	542,1
1885	168,6	239,4	120,4	315,3	843,7	172,9	243,4	157,5	341,4	915,2
1886	193,1	225,1	85,6	418,1	921,9	199,6	197,1	127,6	475,7	1000,0
1887	218,1	78,8	148,0	322,1	767,0	236,6	85,5	147,5	286,1	755,7
1888	150,5	193,4	169,9	240,2	754,0	178,9	217,1	183,3	272,6	851,9
1889	137,5	176,7	133,2	251,6	699,0	191,7	210,7	124,7	307,7	834,8
1890	137,0	96,8	124,6	156,6	515,0	170,8	135,0	175,9	203,1	684,8
1891	80,1	151,6	122,5	199,8	554,0	66,6	215,0	173,5	278,6	733,7
Moyenne.	160,0	167,5	117,8	266,9	712,2	173,2	184,2	144,6	311,0	813,0

ANNÉE météorolo- gique	SOULAC					SAINT-NICOLAS				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	138,7	216,2	97,6	532,9	985,4	154,2	205,9	106,6	490,4	957,1
1883	281,8	197,1	142,4	310,0	931,3	302,2	185,0	150,3	309,9	947,4
1884	120,0	154,1	76,4	139,4	489,9	135,5	217,8	87,5	161,7	602,5
1885	196,8	244,5	105,0	335,3	881,6	160,0	245,6	114,9	333,7	854,2
1886	186,8	178,0	118,0	507,4	990,2	168,0	220,8	138,7	566,8	1094,3
1887	216,6	87,0	107,2	258,2	669,0	218,1	92,3	155,4	303,8	769,6
1888	160,5	190,7	178,9	288,6	827,7	194,9	223,6	169,1	232,4	820,0
1889	178,4	190,6	133,0	273,7	775,7	192,1	211,9	180,4	295,1	879,5
1890	147,5	127,3	151,1	217,2	643,1	191,4	183,5	144,3	251,0	770,2
1891	68,7	191,0	131,3	244,7	635,7	81,6	207,9	187,5	248,3	725,3
Moyenne.	170,5	177,7	124,1	310,7	783,0	179,8	199,4	143,5	319,3	842,0

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	GRAND-MONT					PHARES D'HOURLIN				
	Hiver	Print ^e	Été	Aut ^e	Année	Hiver	Print ^e	Été	Aut ^e	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	158,4	216,5	136,2	545,3	1056,4	146,9	195,4	134,4	535,7	1012,4
1883	315,4	188,7	119,4	202,8	916,3	276,1	176,2	146,5	280,0	878,8
1884	124,6	177,7	147,3	140,6	590,2	158,7	182,1	91,1	190,1	631,0
1885	190,3	256,4	118,2	330,1	895,0	155,0	237,6	127,6	340,8	861,0
1886	180,8	229,9	180,0	546,8	1117,5	183,0	253,0	137,1	602,4	1175,5
1887	166,1	100,6	132,7	331,1	730,5	257,7	97,1	97,8	281,5	734,1
1888	210,0	248,1	205,1	259,5	922,7	165,6	236,3	166,2	227,7	795,8
1889	234,2	193,8	178,3	332,8	939,1	198,0	190,4	146,3	276,1	810,8
1890	108,3	192,5	237,0	271,5	809,3	182,4	160,2	153,1	206,5	711,2
1891	80,3	244,5	104,4	270,8	700,0	58,7	216,9	186,9	200,9	663,4
Moyenne.	185,8	204,9	192,9	332,1	885,7	178,2	195,4	138,7	315,1	827,4

ANNÉE météorolo- gique	L'ALEXANDRE					MOUTCHIC				
	Hiver	Print ^e	Été	Aut ^e	Année	Hiver	Print ^e	Été	Aut ^e	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	161,0	243,8	143,8	554,7	1103,3	167,9	241,3	161,7	523,9	1094,8
1883	276,1	232,1	150,8	309,7	968,7	259,3	229,5	163,4	326,8	1000,0
1884	141,3	197,8	93,3	177,7	610,1	150,0	221,4	104,9	174,5	650,8
1885	174,4	230,2	222,3	361,5	988,4	208,1	251,6	222,4	359,9	1042,0
1886	214,0	282,6	137,6	529,2	1163,4	218,2	253,1	140,8	577,0	1190,0
1887	301,9	127,5	123,0	318,1	870,5	288,3	80,8	141,5	341,0	860,6
1888	194,1	288,0	211,6	282,9	976,6	175,6	301,4	209,9	275,2	962,1
1889	255,7	200,8	182,4	273,7	912,6	255,9	222,7	148,8	328,1	955,5
1890	190,2	179,2	138,0	230,5	755,9	215,1	184,7	171,2	251,3	822,3
1891	82,2	210,6	224,8	207,2	724,8	74,9	212,9	202,7	244,9	735,4
Moyenne.	200,0	210,3	162,8	325,4	907,5	201,3	220,8	169,7	340,4	932,2

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	GRESSIER					GLEIZE-VIEILLE				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	160,8	237,7	113,8	443,5	955,8	160,0	220,8	128,4	528,6	1046,8
1883	260,0	257,4	168,8	278,3	964,5	303,8	248,6	203,0	316,0	1071,4
1884	135,6	170,7	80,1	173,2	559,6	158,6	197,5	108,9	178,8	643,8
1885	157,9	211,0	181,0	326,4	877,2	197,0	257,8	211,0	367,1	1032,9
1886	193,0	245,6	143,7	574,4	1156,7	223,0	249,7	163,9	561,4	1108,0
1887	201,1	94,1	153,4	201,4	830,0	302,3	92,6	135,1	314,5	844,5
1888	214,1	204,5	178,7	293,9	981,2	192,5	328,1	224,2	309,5	1054,3
1889	247,4	281,1	152,5	401,5	1082,5	251,3	268,9	161,9	373,8	1061,9
1890	208,1	168,9	145,1	266,6	788,7	214,1	191,8	168,9	311,6	886,4
1891	76,2	208,6	210,5	201,2	696,5	80,4	224,2	197,3	214,7	716,6
Moyenne.	194,4	217,0	152,9	325,0	880,3	200,5	228,0	170,6	347,6	955,7

ANNÉE météorolo- gique	LE PORGE					ARÈS				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	184,9	278,4	164,0	502,0	1210,3	211,5	232,7	151,1	532,5	1127,8
1883	330,9	200,3	227,6	365,0	1183,8	290,0	248,4	243,8	323,3	1105,5
1884	170,2	221,1	139,3	182,1	712,7	155,0	177,4	140,1	167,8	640,3
1885	217,6	278,5	196,7	414,6	1107,4	221,6	243,7	162,9	384,7	1012,9
1886	238,9	257,5	179,5	541,8	1217,7	230,0	270,9	191,8	556,2	1248,9
1887	333,4	104,7	137,3	337,4	912,8	278,7	107,8	128,8	327,3	842,6
1888	191,4	348,3	208,4	291,2	1030,3	183,5	306,4	220,9	302,7	1013,5
1889	268,9	280,5	173,9	387,8	1111,1	233,2	266,7	184,7	379,3	1063,9
1890	213,4	211,8	161,0	302,4	880,5	215,9	195,5	165,1	294,9	871,4
1891	60,8	216,3	207,7	201,0	684,8	76,4	201,7	254,5	212,4	745,0
Moyenne.	221,9	245,7	179,6	361,5	1008,7	200,6	225,1	184,4	348,1	967,2

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	PIQUEY					AUDENGE				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
	mm.	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	147,2	197,6	102,3	529,9	977,0	139,7	201,0	257,9	757,2	1355,8
1883	237,5	222,4	201,1	259,9	920,9	299,2	333,3	345,5	453,7	1431,7
1884	140,8	173,1	109,4	141,4	564,7	173,8	216,7	186,9	183,1	760,5
1885	188,7	194,1	178,1	328,0	888,9	234,7	276,8	295,4	388,1	1195,0
1886	221,8	230,3	142,7	527,2	1122,0	282,8	282,0	263,8	501,5	1330,1
1887	286,0	98,5	127,0	272,5	784,0	305,6	129,4	182,4	372,1	989,5
1888	161,5	277,1	186,6	249,4	874,6	223,1	330,9	244,9	254,8	1053,7
1889	238,7	247,5	106,0	316,0	908,2	304,6	277,9	135,7	442,9	1131,1
1890	180,5	168,8	132,5	280,4	762,2	208,1	215,7	171,2	271,1	866,1
1891	70,4	179,7	257,3	177,9	685,3	81,8	222,2	216,8	179,8	700,6
Moyenne,	187,3	198,9	154,3	308,3	848,8	225,3	248,6	230,1	377,4	1081,4

ANNÉE météorolo- gique	CAZAUX					LA SALIE				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
	mm.	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	197,0	222,3	159,3	655,4	1234,0	166,8	215,9	154,9	447,8	985,4
1883	328,3	267,2	168,4	345,7	1109,6	242,1	261,0	179,2	206,7	979,0
1884	191,9	194,5	143,6	196,6	726,6	188,2	211,9	175,3	161,7	737,1
1885	301,4	242,3	224,2	310,1	1878,0	250,8	244,4	221,0	412,7	1137,9
1886	276,8	319,9	170,4	560,8	1327,9	240,7	264,3	191,0	479,3	1175,3
1887	270,3	116,4	156,2	319,5	862,4	268,0	105,8	135,8	273,1	782,7
1888	224,6	250,9	225,5	260,2	961,2	193,6	228,1	196,1	222,4	840,2
1889	274,2	307,0	133,0	434,7	1148,9	251,4	283,4	69,7	340,6	945,1
1890	203,4	249,4	141,5	398,9	903,2	177,4	194,6	110,3	275,4	757,7
1891	91,3	197,6	379,3	213,5	881,7	70,2	156,8	291,0	181,7	699,7
Moyenne.	235,9	236,8	190,1	360,5	1023,3	205,8	216,6	172,4	309,1	903,0

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	SAINT-JULIEN					SAINTE-HELENE				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
1882	137,5	206,3	95,0	446,3	885,1	182,6	319,9	177,0	573,7	1253,2
1883	283,6	218,6	164,4	286,3	952,9	340,8	239,4	135,3	200,9	916,4
1884	137,5	183,6	126,4	79,6	527,1	130,4	223,3	147,7	167,5	668,9
1885	204,9	247,2	183,0	356,0	991,1	224,1	281,3	208,5	403,7	1117,6
1886	176,4	268,7	178,0	430,9	1054,0	239,5	294,8	264,9	461,9	1261,1
1887	229,0	80,9	127,7	274,8	721,4	324,3	106,3	170,5	366,4	967,5
1888	196,9	294,5	234,5	212,1	938,0	226,5	272,9	201,3	258,2	958,9
1889	190,7	204,1	213,8	288,7	897,3	241,5	278,2	156,7	348,8	1025,2
1890	201,6	197,1	167,6	226,8	793,1	242,3	235,6	203,0	268,5	949,4
1891	79,7	193,2	214,8	192,2	679,9	92,3	218,6	196,8	232,7	740,4
Moyenne.	183,8	210,3	170,5	279,4	844,0	224,4	247,0	186,2	328,3	985,9

ANNÉE météorolo- gique	PIERROTON					BELIN				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
1882	150,9	204,0	239,8	681,5	1281,2	157,2	291,1	176,8	579,8	1204,9
1883	318,3	247,8	203,7	373,3	1143,1	331,6	243,9	211,4	306,5	1093,4
1884	180,8	252,5	176,9	145,8	756,0	159,4	217,8	190,3	122,3	689,8
1885	269,7	266,6	274,7	369,1	1180,1	202,5	233,5	276,5	354,0	1066,5
1886	308,6	271,1	236,0	443,4	1259,1	278,4	239,5	199,2	446,1	1163,2
1887	319,6	145,7	189,9	279,5	934,7	304,6	121,9	171,5	340,8	938,8
1888	229,2	334,2	232,6	192,0	988,0	199,2	303,7	260,2	187,2	950,3
1889	315,7	310,8	119,9	367,0	1113,4	273,6	286,3	177,5	426,9	1164,3
1890	232,7	230,7	164,3	272,0	899,7	202,4	248,8	132,9	297,3	881,4
1891	92,8	264,2	256,0	234,6	847,6	95,1	202,7	211,2	172,1	681,1
Moyenne.	241,8	253,3	209,4	335,8	1040,3	220,4	238,9	200,8	323,3	983,4

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	SAINT-SAVIN					CAVIGNAC				
	Hiver	Print.	Été	Aut.	Année	Hiver	Print.	Été	Aut.	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	122,9	272,9	192,3	445,8	1033,9	136,4	292,0	211,5	503,8	1143,7
1883	288,0	263,4	165,5	271,0	987,9	319,7	281,9	182,1	306,2	1089,9
1884	127,7	190,3	123,6	142,3	583,9	141,7	194,4	153,7	129,2	619,0
1885	173,4	243,2	156,3	320,3	893,2	200,1	250,5	173,7	355,3	979,6
1886	165,6	262,3	179,9	357,2	965,0	194,5	315,1	212,0	306,9	1118,5
1887	229,5	124,9	150,4	270,8	775,6	252,2	153,8	169,2	306,0	881,2
1888	174,0	276,5	234,4	133,9	818,8	174,2	280,2	235,6	149,6	848,6
1889	196,9	225,2	227,2	259,0	908,3	215,1	215,1	237,7	331,6	999,5
1890	204,9	227,8	156,4	201,1	790,2	235,5	234,0	169,4	222,1	861,0
1891	84,0	165,5	192,9	185,6	628,0	89,8	177,6	214,3	226,8	708,5
Moyenne.	176,7	225,2	177,9	258,7	838,5	195,9	240,4	195,9	292,8	925,0

ANNÉE météorolo- gique	SAINT-ANDRÉ-DE-CUBZAC					FLOIRAC (Observatoire)				
	Hiver	Print.	Été	Aut.	Année	Hiver	Print.	Été	Aut.	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	135,1	281,1	240,4	380,3	1045,9	127,1	274,5	148,2	431,7	981,5
1883	288,7	228,3	148,5	249,1	914,6	225,8	207,3	197,5	232,7	863,3
1884	112,3	166,9	167,3	117,0	563,5	144,0	169,0	153,4	111,7	578,1
1885	151,8	207,5	214,3	285,1	858,7	157,0	206,3	211,0	271,8	846,1
1886	123,8	260,7	166,2	336,6	887,3	160,7	251,9	202,8	378,3	993,7
1887	194,6	141,8	146,1	259,4	741,9	221,8	136,8	175,8	269,6	804,0
1888	94,1	250,7	195,9	147,7	688,4	154,2	258,9	243,0	153,8	809,9
1889	163,5	215,6	100,7	287,7	767,5	189,9	246,0	156,6	287,3	879,8
1890	150,4	201,1	110,3	159,9	621,7	166,0	185,2	140,1	178,3	669,6
1891	76,1	145,8	131,7	181,8	535,4	69,9	175,7	186,6	153,4	585,6
Moyenne.	149,0	210,0	162,1	241,4	762,5	161,6	211,2	181,5	246,9	801,2

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	TALENCE					ROAILLAN				
	Hiver	Print.	Été	Aut.	Année	Hiver	Print.	Été	Aut.	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	145,3	265,0	150,5	472,1	1041,9	137,8	296,7	230,0	530,3	1194,8
1883	251,4	229,4	262,7	270,1	1013,6	237,3	185,3	219,5	287,6	929,7
1884	135,4	190,9	159,2	122,4	607,9	115,8	156,5	111,3	90,7	483,3
1885	188,8	229,3	220,6	312,4	951,1	173,1	213,4	265,0	301,2	952,7
1886	211,3	278,4	223,0	435,3	1148,0	253,9	258,3	216,9	381,1	1110,2
1887	266,9	154,5	175,7	354,4	951,5	271,3	176,3	227,2	205,6	970,4
1888	188,0	304,7	271,4	162,6	926,7	158,5	334,6	322,5	151,9	967,5
1889	233,4	264,9	138,3	318,9	955,5	238,7	279,0	154,2	294,6	966,5
1890	193,4	230,5	142,2	226,8	792,9	175,7	268,4	123,6	241,7	800,4
1891	73,7	202,1	207,8	196,9	678,5	95,3	278,2	198,3	227,7	790,5
Moyenne.	188,8	235,0	195,8	287,2	906,8	185,7	244,7	206,9	231,1	918,4

ANNÉE météorolo- gique	LES ÉGLISOTTES					COUTRAS				
	Hiver	Print.	Été	Aut.	Année	Hiver	Print.	Été	Aut.	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	133,8	280,5	211,3	414,2	1039,8	102,3	268,1	205,6	431,8	1007,8
1883	255,1	221,9	154,2	265,6	896,8	263,8	286,3	153,4	231,4	934,9
1884	107,4	183,5	126,8	121,0	538,7	120,2	128,8	177,9	96,0	522,9
1885	183,6	245,3	181,8	358,4	969,1	162,0	220,3	172,7	314,8	878,8
1886	179,6	277,1	203,4	336,7	996,8	172,9	273,0	163,3	300,7	918,9
1887	219,2	144,8	248,0	276,4	888,4	201,7	127,5	214,8	249,4	793,4
1888	159,2	287,2	246,5	156,5	849,4	134,0	256,5	261,7	132,3	784,5
1889	205,0	260,8	217,8	266,3	949,9	159,9	240,5	135,6	254,1	790,1
1890	197,4	224,8	180,1	156,6	758,9	182,5	219,3	157,5	164,3	723,6
1891	87,6	192,5	174,8	220,6	675,5	85,2	193,3	169,6	206,2	654,3
Moyenne.	172,8	231,8	194,5	257,2	856,3	158,5	222,3	181,2	230,0	801,0

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	IUSSAC					SAUVETERRE				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	139,0	273,4	188,9	454,3	1055,6	117,2	257,9	182,1	454,4	1011,6
1883	265,3	257,7	165,5	311,4	999,9	231,9	221,5	120,9	227,4	801,7
1884	114,0	179,6	134,5	85,0	513,1	124,7	146,4	108,4	94,5	474,0
1885	176,7	208,2	178,4	292,6	855,9	162,4	200,8	260,8	275,5	899,5
1886	156,7	278,5	145,6	230,3	811,1	162,6	218,1	163,9	330,6	875,2
1887	224,2	207,5	173,4	244,0	849,1	216,4	206,0	176,7	265,0	864,1
1888	124,8	242,3	243,8	142,9	753,8	150,5	275,0	254,1	141,7	821,3
1889	169,3	222,3	110,1	258,8	760,5	196,7	251,9	155,9	279,5	884,0
1890	170,3	189,2	128,1	181,9	669,5	147,8	245,9	126,4	178,2	698,3
1891	86,2	192,8	148,4	157,5	584,9	78,6	221,0	187,1	168,0	654,7
Moyenne.	162,7	225,2	161,7	235,9	785,5	158,9	224,5	173,6	241,5	798,5

ANNÉE météorolo- gique	SAINT-ANDRÉ-DU-BOIS					MACHORRE				
	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année	Hiver	Print'	Été	Aut'	Année
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
1882	123,7	290,8	237,5	420,7	1072,7	117,5	266,4	227,8	397,7	1009,4
1883	235,5	193,9	182,3	241,6	853,3	238,9	186,4	148,9	214,4	788,6
1884	114,8	162,5	98,7	93,5	469,5	113,5	167,5	90,9	89,7	461,6
1885	166,6	184,6	250,5	254,0	855,7	150,2	185,4	273,1	238,8	847,5
1886	186,0	227,2	153,2	369,4	925,8	159,6	203,6	161,4	313,2	837,8
1887	211,1	192,6	165,6	243,9	813,2	188,4	169,7	163,9	244,4	766,4
1888	138,0	281,0	227,9	115,2	762,1	127,3	301,1	286,8	128,7	843,9
1889	197,3	248,4	230,2	264,2	940,1	193,7	246,4	187,9	238,6	866,6
1890	145,6	200,6	124,6	181,2	652,0	140,2	197,1	126,2	180,5	644,0
1891	69,2	195,9	194,2	186,0	645,3	66,9	211,1	175,5	178,0	631,5
Moyenne.	158,8	217,8	186,5	236,0	799,1	149,6	213,5	184,2	222,4	769,7

Résumé des Observations pluviométriques de la Gironde (1882-91).

ANNÉE météorolo- gique	LA RÉOLE					COL-DE-FER				
	Hiver	Print*	Été	Aut*	Année	Hiver	Print*	Été	Aut*	Année
1882	78,8	222,9	126,9	293,8	722,4	92,4	214,2	215,3	293,4	815,3
1883	148,2	135,0	116,7	153,5	553,4	169,5	170,6	120,3	156,9	617,3
1884	64,8	98,0	88,6	78,4	329,8	72,2	118,2	82,6	75,6	348,6
1885	143,3	195,5	350,3	269,3	958,4	95,7	180,6	271,7	238,2	786,2
1886	170,4	164,2	170,6	300,4	814,6	124,9	137,2	160,8	229,3	652,2
1887	126,9	176,4	196,7	209,8	709,8	156,3	147,1	175,3	213,7	692,4
1888	115,4	276,1	249,0	115,3	755,8	88,1	284,6	245,7	121,2	739,6
1889	150,1	170,5	180,6	228,9	730,1	129,4	233,6	141,1	214,7	718,8
1890	136,7	237,1	121,6	166,7	662,1	119,8	184,6	104,6	175,4	584,4
1891	61,5	197,0	145,0	118,7	522,2	58,5	202,7	156,8	170,8	588,8
Moyenne.	119,6	187,3	174,6	194,4	675,9	110,7	187,3	167,4	188,9	654,3

ANNÉE météorolo- gique	GRIGNOLS					CAPTIEUX				
	Hiver	Print*	Été	Aut*	Année	Hiver	Print*	Été	Aut*	Année
1882	116,5	268,8	213,2	454,6	1053,1	135,1	290,9	244,7	473,5	1144,2
1883	263,3	219,0	204,9	210,5	897,7	234,6	181,7	233,5	256,8	906,6
1884	86,9	177,7	118,6	96,2	479,4	132,3	151,4	119,3	69,1	472,1
1885	187,1	220,2	374,0	250,4	1031,7	192,8	219,2	406,9	276,1	1095,0
1886	188,9	207,9	168,9	331,0	896,7	221,8	219,4	238,0	307,4	986,6
1887	208,5	185,9	224,4	225,1	843,9	266,0	219,3	210,6	287,8	983,7
1888	128,4	306,9	272,9	129,1	837,3	141,1	327,2	268,1	142,8	879,2
1889	253,9	268,7	139,0	269,9	931,5	265,7	272,0	151,1	281,1	969,9
1890	127,7	245,6	132,6	238,8	744,7	145,1	235,7	130,5	267,9	779,2
1891	76,7	234,3	195,9	187,1	694,0	95,3	272,7	252,9	203,3	824,2
Moyenne.	163,8	233,5	204,4	239,3	841,0	183,0	239,0	225,6	256,6	904,2

DOSAGE

DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE

ET

DES MÉTHYLÈNES COMMERCIAUX

Méthode de M. C. BARDY ⁽¹⁾

PAR M. CARI-MANTRAND.

I. — Dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool vinique.

L'élévation considérable des droits sur l'alcool rend de jour en jour la fraude plus active et plus ingénieuse, et cette fraude ne se traduit pas seulement par des supercheries de toute espèce en vue de dissimuler la présence de ce liquide, mais encore par l'adjonction d'autres substances et par l'emploi, pour la consommation intérieure, d'alcool dénaturé pour les besoins de l'industrie.

Jusqu'à ces dernières années, la dénaturation était effectuée par l'addition d'huiles essentielles ; aujourd'hui elle se fait avec l'esprit de bois du commerce, dont on ajoute un neuvième ou un cinquième au volume de la liqueur alcoolique. Il était logique de penser que, en raison de son odeur forte et très désagréable, ce liquide ne pourrait pas être introduit dans un alcool destiné à la consommation. Or, il n'en est rien, car il résulte des nombreuses analyses qui ont été faites dans les laboratoires

(1) Ces procédés de dosage, imaginés par M. Ch. Bardy, directeur du laboratoire central de la Régie, ont été exposés devant la Société des Sciences physiques et naturelles par M. Cari-Mantrand, dans les séances du 17 mars et du 12 mai 1892. La Société croit être utile en publiant dans ses *Mémoires* ces méthodes d'analyses aussi délicates que remarquables.

de la Régie que des alcools dénaturés pour les besoins de l'industrie pouvaient entrer tels quels dans beaucoup de produits de consommation de bouche.

L'esprit de bois qui sert à une pareille falsification est fabriqué en grand dans l'industrie à un prix peu élevé pour la fabrication de certaines couleurs de l'aniline. Il est connu sous le nom de méthylène; il marque 98 degrés à l'alcoomètre, et son odeur et son goût sont assez faibles pour qu'on ne puisse le reconnaître lorsqu'il entre pour une faible proportion dans une liqueur alcoolique.

Lorsqu'on distille un mélange renfermant 10 à 15 p. 100 d'alcool méthylique dans de l'alcool ordinaire, on parvient, en agissant sur de grandes quantités, à séparer par des distillations fractionnées une faible proportion du liquide distillant au-dessous de 78 degrés.

Nous avons d'abord cherché à reconnaître l'alcool méthylique dans ce premier produit en le transformant en oxalate de méthyle, c'est-à-dire par la méthode donnée par MM. Dumas et Péligot dans leur beau travail sur l'esprit de bois; mais nous n'y avons pas réussi par suite de la circonstance suivante : Lorsqu'on opère avec de l'alcool méthylique, on obtient avec une grande facilité les cristaux d'oxalate, lors même qu'on n'a à sa disposition que des traces de matière, tandis que s'il est accompagné d'une notable proportion d'alcool vinique, les cristaux d'oxalate de méthyle sont dissous dans l'oxalate d'éthyle, ou même ces deux éthers s'unissent pour former des composés mixtes qui affectent l'état liquide.

Quand le mélange renferme de 5 à 10 p. 100 d'alcool méthylique, la distillation ne sépare pas de liquide bouillant au-dessous de 78 degrés. Ce serait donc le cas d'un alcool dénaturé dans lequel on rechercherait la présence de l'esprit de bois.

M. Bardy est arrivé à la solution pratique du problème au moyen de produits colorés différant par la nuance et la stabilité que donnent l'éthylaniline et la méthylaniline par leur

oxydation ménagée. Voici le mode opératoire qu'il est indispensable de suivre avec rigueur :

On introduit dans un petit ballon 10 centimètres cubes de l'alcool avec 15 grammes d'iode et 2 grammes de phosphore rouge, et l'on distille immédiatement en recueillant le produit dans 30 à 40 centimètres cubes d'eau.

L'iodure alcoolique précipité dans le fond du liquide est séparé au moyen d'un entonnoir à robinet, et recueilli dans un ballon de 100 centimètres cubes environ, contenant 6 centimètres cubes d'aniline. Le mélange s'échauffe; on aide la réaction en maintenant le vase pendant quelques minutes dans de l'eau tiède, et on la modère au besoin par de l'eau froide s'il se déclarait une vive ébullition. On laisse en contact douze heures au moins. Au bout de ce temps, on verse de l'eau très chaude dans le ballon pour dissoudre les cristaux formés, et on décompose les iodhydrates des bases méthylées et éthylées avec une lessive de soude à 36 degrés B. Les bases huileuses viennent se rassembler dans le col du ballon, on les laisse bien se réunir et se séparer du liquide inférieur.

L'oxydation de l'alcaloïde peut être réalisée par le bichlorure d'étain, par l'iode et par le chlorate de potasse, ou mieux encore par un mélange indiqué par M. Hoffmann, qui est formé de 100 grammes de sable quartzeux, de 2 grammes de chlorure de sodium et de 3 grammes de nitrate de cuivre. On en prend 10 grammes, sur lesquels on fait couler 1 centimètre cube du liquide huileux, que l'on y incorpore avec soin au moyen d'un agitateur en verre, et l'on introduit ce mélange dans un tube de verre de 2 centimètres de diamètre que l'on maintient à 90 degrés, au bain-marie, pendant six heures. Après ce temps, on remplit le tube avec de l'alcool, afin de pouvoir facilement enlever le sable adhérent, et l'on verse le contenu du tube dans une capsule en porcelaine. On ajoute 30 centimètres cubes environ d'acide sulfurique dilué à $\frac{1}{10}$, puis 250 centimètres cubes d'eau, et l'on porte le liquide à l'ébullition. A ce moment, on ajoute 8 à 10 grammes d'acétate de soude cris-

tallisé. On filtre et l'on précipite le violet par une addition de 50 grammes de chlorure de sodium. On recueille ce violet sur un filtre qu'on reprend par un peu d'alcool, on ajoute de l'eau, on fait bouillir, on filtre et on complète à 250 centimètres cubes. On obtient ainsi la matière colorante pure et exempte de goudrons.

Ceci fait, on procède à la teinture. On prend 500 centimètres cubes d'eau que l'on met dans un vase en porcelaine chauffé au bain-marie à 90 degrés environ. On plonge un tissu de cachemire (préalablement trempé dans une solution bouillante de carbonate de soude et lavé ensuite à grande eau) ayant une surface de 10 centimètres carrés. Lorsque ce tissu est uniformément imprégné, on ajoute 10 centimètres cubes de la liqueur, on agite et on laisse teindre jusqu'à épuisement du bain.

L'étoffe est sensiblement blanche s'il n'y a que de l'alcool, et elle présente des tons violets très inégalement accentués s'il y a 1, 2,5, 5, 10 p. 100 d'alcool méthylique que l'on compare aux types préparés en même temps avec des liquides synthétiques.

Le plus simple serait, pour une personne ayant à faire fréquemment ces essais, de préparer avec le méthylène employé pour la dénaturation un type avec 10 p. 100 de ce liquide, 90 d'alcool vinique, et d'y ajouter des quantités croissantes d'un type obtenu avec de l'alcool vinique jusqu'à ce qu'on arrive à la même nuance.

II. — Essai des méthylènes commerciaux destinés à la dénaturation de l'alcool vinique.

La dénaturation des alcools se fait aujourd'hui au moyen du méthylène, dont on ajoute un neuvième ou un cinquième au volume de la liqueur alcoolique. Le méthylène destiné aux dénaturations doit marquer 90 degrés alcoométriques juste; renfermer au plus 65 p. 100 d'alcool méthylique pur, 35 p. 100 au moins de matières étrangères, parmi lesquelles l'acétone figurera pour 20 à 25 p. 100 environ. Les 65 p. 100

d'alcool méthylique doivent être libres, c'est-à-dire non engagés dans des combinaisons.

MM. Ch. Bardy et L. Bordet ont fait connaître en 1879, pour le dosage de l'alcool méthylique dans les méthylènes commerciaux, une méthode précise fondée sur la transformation de l'alcool méthylique en iodure de méthyle. (*Annales de physique et de chimie* (5), t. XVI, p. 565.)

Rien n'est donc plus facile que de reconnaître si un méthylène présenté pour la dénaturation satisfait aux conditions exigées par le Comité consultatif. Il faut cependant reconnaître que cette méthode ne peut être mise en pratique que par des chimistes expérimentés; elle exige l'emploi d'un appareil fragile, est relativement coûteuse, et, chose plus grave, elle nécessite un temps assez long. Il y avait donc un réel intérêt à rechercher une méthode simple, expéditive, facile à mettre en œuvre par des personnes peu familiarisées avec les réactions chimiques, permettant en un mot au contremaître chargé de la fabrication du méthylène de suivre pas à pas la marche de ses appareils distillatoires, et aux industriels de reconnaître si un méthylène dont on leur propose l'achat sera accepté ou refusé par la Régie.

Le problème ainsi posé présente déjà de grandes difficultés; mais ces difficultés augmentent encore si l'on se propose de pousser plus avant les investigations et de rechercher si de l'alcool vinique dénaturé par une addition de méthylène renferme bien réellement la proportion requise de ce produit, et si, en outre, le méthylène qui a servi à la démonstration remplissait bien les conditions requises par le Comité consultatif.

Aucune des méthodes proposées jusqu'à ce jour ne permet de résoudre cette difficile question.

Les recherches entreprises dans ce but par M. Ch. Bardy lui ont montré que les méthylènes propres à la dénaturation ne renfermaient guère, en outre de l'alcool méthylique, que de

l'eau et de l'acétone, accompagnés de faibles quantités, d'acétate de méthyle, de méthylacétal, d'aldéhyde, de méthylamine, de phénol, etc. Il a songé à reconnaître la valeur d'un méthylène, non plus par sa teneur réelle en alcool méthylique, mais bien par la présence plus ou moins grande de l'impureté principale, on pourrait presque dire de la seule impureté qu'il renferme : *de l'acétone*.

On connaît divers procédés qui permettent de caractériser l'acétone en présence de l'alcool méthylique. MM. Emerson, Reynolds et Fück, se basant sur la solubilité des précipités mercuriels dans l'acétone, en ont déduit deux modes d'opérer. Les réactions indiquées par ces savants présentent une grande netteté; malheureusement l'acétone n'est pas le seul corps qui jouisse de la propriété de redissoudre les précipités mercuriels, en sorte que l'on ne peut accorder qu'une confiance très limitée aux résultats fournis par ces réactions.

MM. Portes et Ruyssen ont repris le travail de Fück et ont indiqué des dosages qui en rendent l'application plus facile et plus certaine. M. le docteur Günning, de son côté, a soumis ces procédés à une étude très approfondie, et le résultat de ses recherches établit que, vu l'état actuel de la question, on ne peut baser un procédé certain sur l'application de ces méthodes.

M. le Dr Krœmer a publié récemment une méthode de dosage de l'acétone par sa transformation en iodoforme. Le procédé est d'une exécution facile, et les résultats qu'il fournit sont très concordants; malheureusement il nécessite l'emploi d'une balance de précision, ce qui s'accorde mal avec un procédé destiné à être mis entre des mains malhabiles et en exclut l'usage dans les ateliers.

M. le Dr Günning se sert depuis longtemps en Hollande de la méthode suivante : on dilue l'esprit de bois avec de l'eau dans la proportion de 1 à 800; une partie quelconque de cette liqueur est mélangée d'ammoniaque liquide, dans la proportion de 5 à 3 environ (l'ammoniaque doit être à 10 p. 100), et enfin on y ajoute quelques gouttes d'une solution alcoolique

d'iode jusqu'à ce qu'il se soit formé un précipité abondant, de couleur noire, consistant principalement en un mélange d'iode et d'un amide d'iode.

Vingt-quatre heures après, ce précipité a complètement disparu s'il n'y a pas d'acétone. La présence des alcools soit éthylique, méthylique ou autre, ne produit aucun précipité. On juge de la richesse plus ou moins grande en acétone du méthylène par la comparaison avec un type de richesse connue.

En s'inspirant des travaux de M. le docteur Günning et de M. Krœmer, M. Ch. Bardy a réussi à trouver une méthode aussi simple qu'expéditive.

Elle repose sur la transformation immédiate de l'acétone en iodoforme à l'aide d'une lessive de soude caustique et d'une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium. Afin de faciliter l'emploi de la méthode, la pesée de l'iodoforme se trouve supprimée, et l'on opère comme dans le procédé Günning, par comparaison avec des liquides types de richesse connue.

Dans la pratique, deux cas peuvent se présenter :

Ou bien il s'agit de reconnaître si un méthylène se rapproche assez du type adopté par le Comité consultatif et peut, par conséquent, être admis comme agent efficace de dénaturation,

Ou bien on se propose d'examiner un alcool précédemment dénaturé, et de rechercher s'il contient bien réellement la proportion réglementaire du méthylène au type admis.

Nous allons étudier successivement ces deux cas. Quel que soit le but que l'on se propose d'atteindre, les réactifs et le matériel employés sont les mêmes.

1° Essai d'un méthylène commercial. — On prend, à l'aide d'une pipette, 5 centimètres cubes du méthylène à essayer, et on les introduit dans un ballon de 50 centimètres cubes, qu'on remplit tout de suite avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. On bouche le ballon avec le doigt et on agite fortement le mélange. Cela fait, l'on prélève avec une pipette 10 centimètres cubes de cette liqueur, qu'on fait couler dans une carafe de 1 litre. On

remplit ce vase avec de l'eau pure jusqu'au trait de jauge ; on bouche la carafe avec la paume de la main, et l'on agite vigoureusement.

On a préparé ainsi une solution de méthylène à $\frac{1}{1000}$. Pour faire l'essai, on prend, à l'aide d'une pipette, 5 centimètres cubes de cette liqueur qu'on verse dans le tube bouché ⁽¹⁾ ; on ajoute une solution de soude à 2 équivalents par litre (marquant 1,080 au densimètre) jusqu'au trait marqué 15° ; puis on introduit un demi-centimètre cube d'une solution d'iode à 2 équivalents par litre. Cette solution renferme 254 grammes d'iode pour 385 grammes d'iodure de potassium pour 1000 centimètres cubes. On bouche le tube avec le doigt, et on le renverse une seule fois, afin de bien mélanger les liquides. Il se produit instantanément un trouble laiteux dû à la formation de l'iodoforme. On remplit ensuite le tube avec de l'eau jusqu'au trait marqué 30°. On agite doucement en renversant le tube une fois, et l'on procède à la comparaison avec un tube semblable, préparé dans des conditions identiques avec le méthylène type. (Afin d'éviter l'agglomération de l'iodoforme, il est nécessaire de n'agiter les tubes que strictement, ce qui est nécessaire pour effectuer le mélange et produire l'homogénéité du liquide.)

Trois cas peuvent se présenter :

1° Le trouble est beaucoup moins abondant que celui produit par le méthylène type.

Le méthylène ne contient pas la proportion voulue d'acétone ; il est trop riche en alcool méthylique et ne peut être accepté pour la dénaturation ;

2° Le trouble est sensiblement pareil au type ou légèrement plus faible.

Le méthylène se rapproche beaucoup du type, et le dosage de l'alcool méthylique devient nécessaire pour savoir s'il doit être admis ou rejeté comme dénaturant ;

(1) Tube spécial, bouché à une extrémité, portant trois traits de jauge : 5, 15 et 30 centimètres cubes.

3° Enfin le trouble est manifestement plus fort.

Dans ce cas, le méthylène peut être admis sans qu'il soit nécessaire de recourir au dosage de l'alcool méthylique.

L'essai perd toute sa valeur lorsqu'on abandonne les tubes au repos; l'iodoforme s'agglomère et se dépose au fond du tube, c'est pourquoi la comparaison avec le type doit être faite immédiatement.

L'alcool vinique ou l'alcool méthylique pur ne fournissent, dans ces conditions, aucune trace d'iodoforme, même après un contact prolongé.

Ce procédé se trouverait faussé si le méthylène essayé renfermait une très forte quantité d'aldéhyde : dans ce cas, un essai préliminaire devient nécessaire :

On dilue, avec de l'eau, le méthylène dans la proportion de 1 partie de méthylène et 10 parties d'eau, puis on prend 5 centimètres cubes de la liqueur ainsi étendue et l'on y ajoute 2 centimètres cubes d'une solution aqueuse de fuchsine à 0 gr. 20 par litre, décolorée par du bisulfite de soude. Au bout de quelques minutes, on observe une coloration violacée si le méthylène renferme de l'aldéhyde, et cette coloration est d'autant plus intense que l'aldéhyde existe en plus forte proportion.

Dès lors, il est nécessaire de procéder à son élimination avant de faire l'essai par l'iodoforme. On distille 5 centimètres cubes de méthylène additionnés de 7 centimètres cubes d'acide sulfurique et de 10 centimètres cubes d'eau. On recueille les vapeurs dans le ballon de 50 centimètres dans lequel on a mis un peu d'eau, et lorsque la distillation est achevée, on continue l'essai de la manière ordinaire. Les méthylènes présentés pour la dénaturation ne doivent pas renfermer d'alcool vinique et être exempts d'éthers méthyliques ou du moins n'en contenir que des quantités très faibles. On dose ces éthers, s'il y a lieu, en les saponifiant par une quantité déterminée de soude caustique.

2° *Essai des alcools dénaturés.* — Il convient de distinguer trois cas :

a) Alcools dénaturés au méthylène seul ;

b) Alcools dénaturés par une addition de méthylène et d'essences;

c) Vernis fabriqués avec de l'alcool dénaturé.

a) *Alcools dénaturés au méthylène seul.* — On prend 10 centimètres cubes du produit qu'on introduit directement dans la carafe jaugée de 1 litre; on remplit cette carafe avec de l'eau, on agite pour opérer le mélange et on procède à l'essai de la même manière que s'il s'agissait d'un méthylène. La comparaison se fait avec un alcool dénaturé par du méthylène au type, employé dans la proportion réglementaire de $\frac{1}{9}$ ou $\frac{1}{8}$.

b) *Alcools dénaturés par une addition de méthylène et d'essences.* — On en prend 11 centimètres cubes et on procède à l'essai comme dans le cas précédent, en ayant soin toutefois de filtrer préalablement le liquide sur un filtre mouillé, afin de séparer les essences précipitées.

c) *Essai des vernis fabriqués avec de l'alcool dénaturé.* — On prend 11 centimètres cubes de vernis, on les distille à sec dans un ballon de 100 centimètres cubes contenant de l'eau. Lorsque la distillation est achevée, on verse le contenu du ballon dans la carafe jaugée de 1 litre et on termine l'essai comme précédemment.

En résumé, si la méthode proposée par M. Ch. Bardy ne peut pas être donnée comme fournissant des résultats d'une exactitude rigoureuse, elle est d'un emploi assez simple et assez prompt pour être utilisée journellement dans les transactions commerciales. Elle peut fournir aux experts chargés de la délicate mission d'apprécier la valeur d'un alcool méthylique (au point de vue de son adoption ou de son rejet comme agent de dénaturation) des éléments d'investigation suffisants pour leur permettre, dans la presque généralité des cas, de formuler un avis sans avoir besoin de recourir à la méthode minutieuse de dosage de l'alcool méthylique par la transformation en iodure de méthyle.

NOTE SUR LE NOMBRE DES SOMMETS DES COURBES PLANES RATIONNELLES

D'ORDRE n

PAR M. G. BRUNEL.

Cayley a appelé courbes *unicursales* les courbes telles que les coordonnées d'un point quelconque puissent être exprimées en fonction rationnelle d'un paramètre. Il est préférable d'employer l'expression de courbes *rationnelles*, qui indique nettement la propriété fondamentale de ces courbes. Une courbe rationnelle est nécessairement unicursale dans le sens que paraît indiquer ce mot, c'est-à-dire peut être tracée d'un seul trait, tandis qu'une courbe algébrique qui peut être tracée d'un trait continu n'est point pour cela rationnelle.

On sait qu'une courbe rationnelle présente un nombre de points doubles égal à $\frac{(n-1)(n-2)}{2}$, si n désigne son degré, et les formules de Plücker permettent de déterminer l'influence de l'existence de ces points doubles, lorsque ce sont des points doubles proprement dits, ou bien des points de rebroussement, ou encore s'il existe des points multiples, sur la classe et les singularités de la courbe.

Nous rencontrerons de nouveau dans ce qui suit les propriétés fondamentales dont nous venons de rappeler l'existence, mais, en somme, d'une façon accessoire. L'objet de cette note est en effet plus spécial : nous nous proposons de trouver le nombre des *sommets* d'une courbe rationnelle d'ordre n .

Relativement à une courbe quelconque, on appelle sommet

un point où le rayon de courbure passe par un maximum ou par un minimum.

Soient x et y les coordonnées d'un point quelconque d'une courbe, exprimées en fonction, rationnelle ou non, d'un paramètre t ; le rayon de courbure est fourni par l'expression

$$(1) \quad \rho^3 = \frac{(x'^2 + y'^2)^3}{(x'y'' - y'x'')^2},$$

et les valeurs de t qui correspondent aux sommets sont alors déterminées en égalant à zéro la dérivée de cette expression.

On obtient ainsi l'équation :

$$(2) \quad 3(x'x'' + y'y'')(x'y'' - y'x'') - (x'^2 + y'^2)(x'y''' - y'x''') = 0.$$

Nous voulons voir ce que devient cette expression dans le cas particulier où x et y sont des fonctions rationnelles de t .

Considérons la courbe plane :

$$(3) \quad \begin{cases} x = \frac{f_1(t)}{f(t)} \\ y = \frac{f_2(t)}{f(t)}, \end{cases}$$

où f , f_1 et f_2 sont des polynômes entiers en t , de degré n .

Les coefficients de ces polynômes seront supposés quelconques. Nous avons affaire alors à la courbe générale rationnelle d'ordre n . Nous pouvons toutefois faire une remarque qui présente quelque intérêt; le nombre des coefficients qui figurent dans les expressions de x et de y est égal à $3(n+1) - 1$. Mais on peut substituer au paramètre t un autre paramètre t' , en posant

$$t = \frac{\alpha t' + \beta}{\gamma t' + \delta},$$

et par suite exprimer x et y en fonctions rationnelles du paramètre t' , de même degré que précédemment. Mais on a ici trois quantités $\frac{\beta}{\alpha}$, $\frac{\gamma}{\alpha}$, $\frac{\delta}{\alpha}$ dont on peut disposer en sorte d'assujettir les coefficients des numérateurs et du dénominateur de x

et de y à trois conditions données à l'avance. On peut, par exemple, faire disparaître dans le numérateur de x les coefficients des deux termes de degrés n et $n-1$, et dans le numérateur de y le coefficient du terme de degré n . Il ne reste plus alors dans x et y qu'un nombre de coefficients arbitraires égal à $3(n+1)-1-3=3n-1$. Pour définir une courbe rationnelle d'ordre n , il suffit donc de donner $3n-1$ conditions.

Laissons de côté cette réduction à une forme spéciale et considérons le cas général où dans les équations (3) les polynômes f , f_1 et f_2 sont absolument quelconques; on a, en désignant par des accents les dérivées prises par rapport à t ,

$$(4) \quad \begin{cases} x' = \frac{ff'_1 - f_1f'}{f^2} \\ y' = \frac{ff'_2 - f_2f'}{f^2}, \end{cases}$$

et de même

$$(5) \quad \begin{cases} x'' = \frac{f(ff''_1 - f_1f'') - 2f'(ff'_1 - f_1f')}{f^3} \\ y'' = \frac{f(ff''_2 - f_2f'') - 2f'(ff'_2 - f_2f')}{f^3}. \end{cases}$$

Enfin, le calcul de x''' donne

$$x''' = \frac{\left[f\{f(ff'''_1 - f_1f''') + f(f'f''_1 - f''_1f') - f'(ff'_1 - f_1f') - 2f''(ff'_1 - f_1f')\} - 3f'\{f(ff'_1 - f_1f') - 2f'(ff'_1 - f_1f')\} \right]}{f^4}$$

et par suite

$$(6) \quad \begin{cases} x''' = \frac{\left[f^3(ff'''_1 - f_1f''') + f^2(f'f''_1 - f''_1f') - 4ff'(ff'_1 - f_1f') - (2ff'' - 6f'^2)(ff'_1 - f_1f') \right]}{f^4} \\ y''' = \frac{\left[f^3(ff'''_2 - f_2f''') + f^2(f'f''_2 - f''_2f') - 4ff'(ff'_2 - f_2f') - (2ff'' - 6f'^2)(ff'_2 - f_2f') \right]}{f^4}. \end{cases}$$

En conservant aux quantités x' , x'' , x''' , y' , y'' , y''' les formes

sous lesquelles nous les avons obtenues, des simplifications considérables s'offrent d'elles-mêmes dans le calcul de $x'y'' - y'x''$ et de $x'y''' - y'x'''$. On a

$$\begin{aligned} x'y'' - y'x'' &= \\ \frac{1}{f^3} [f\{ff'_1 - f_1f'\} (ff''_2 - f_2f'') - (ff'_2 - f_2f') (ff''_1 - f_1f'')\} &= \\ \frac{1}{f^6} [f^2\{f(f'_1f''_2 - f'_2f''_1) - f'(f_1f''_2 - f_2f''_1) + f''(f_1f'_2 - f_2f'_1)\}] & \end{aligned}$$

et par suite

$$(7) \quad x'y'' - y'x'' = \frac{\Delta}{f^3},$$

en posant

$$(8) \quad \Delta = \begin{vmatrix} f & f_1 & f_2 \\ f' & f'_1 & f'_2 \\ f'' & f''_1 & f''_2 \end{vmatrix}.$$

De même,

$$\begin{aligned} x'y''' - y'x''' &= \\ \frac{1}{f^6} [-4ff_1\{ (ff'_1 - f_1f') (ff''_2 - f_2f'') - (ff'_2 - f_2f') (ff''_1 - f_1f'') \} & \\ + f^2\{ (f'f'_1 - f'_1f'') (f'f''_2 - f'_2f'') - (ff'_2 - f_2f') (f'f'_1 - f_1f'') \} & \\ + f^2\{ (ff'_1 - f_1f') (ff'''_2 - f_2f'''_2) - (ff'_2 - f_2f') (ff'''_1 - f_1f'''_1) \}] &= \\ \frac{1}{f^6} [-4f^2f'\{ f(f'_1f''_2 - f'_2f''_1) - f'(f_1f''_2 - f_2f''_1) + f''(f_1f'_2 - f_2f'_1) \} & \\ + f^2f'\{ f(f'_1f''_2 - f'_2f''_1) - f'(f_1f''_2 - f_2f''_1) + f''(f_1f'_2 - f_2f'_1) \} & \\ + f^3\{ f(f'_1f'''_2 - f'_2f'''_2) - f'(f_1f'''_2 - f_2f'''_2) + f''(f_1f'_2 - f_2f'_1) \}] & \end{aligned}$$

et par suite

$$(9) \quad x'y''' - y'x''' = \frac{1}{f^4} [f\Delta' - 3f'\Delta],$$

où Δ a la signification précédemment indiquée, et où l'on pose en outre

$$(10) \quad \Delta' = \begin{vmatrix} f & f_1 & f_2 \\ f' & f'_1 & f'_2 \\ f''' & f'''_1 & f'''_2 \end{vmatrix}.$$

Si l'on substitue, dans l'équation (2), aux quantités x' , x'' , y' , y'' , $x'y' - y'x''$ et $x'y''' - y'x'''$, les valeurs qui viennent d'être calculées, on obtient l'équation qui fournit les valeurs du paramètre t correspondant aux sommets de la courbe.

On obtient ainsi l'équation

$$3\Delta[f]\{(ff'_1 - f_1f') (ff'_1 - f_1f'') + (ff'_2 - f_2f') (ff'_2 - f_2f'')\} \\ - 2f' \{(ff'_1 - f_1f')^2 + (ff'_2 - f_2f')^2\} \\ - (f\Delta' - 3f'\Delta) \{(ff'_1 - f_1f')^2 + (ff'_2 - f_2f')^2\} = 0,$$

ou, plus simplement,

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} 3\Delta[f] \{(ff'_1 - f_1f') (ff'_1 - f_1f'') + (ff'_2 - f_2f') (ff'_2 - f_2f'')\} \\ - f' \{(ff'_1 - f_1f')^2 + (ff'_2 - f_2f')^2\} \\ - f\Delta' \{(ff'_1 - f_1f')^2 + (ff'_2 - f_2f')^2\} \end{array} \right\} = 0.$$

Les polynômes f , f_1 , f_2 sont supposés de degré n ; nous pouvons donc écrire

$$f = at^n + nb t^{n-1} + \frac{n(n-1)}{1.2} c t^{n-2} + \dots$$

$$f' = n \left[at^{n-1} + (n-1)b t^{n-2} + \frac{(n-1)(n-2)}{1.2} c t^{n-3} + \dots \right]$$

$$f'' = n(n-1) \left[at^{n-2} + (n-2)b t^{n-3} + \frac{(n-2)(n-3)}{1.2} c t^{n-4} + \dots \right]$$

$$f''' = n(n-1)(n-2) \left[at^{n-3} + (n-3)b t^{n-4} + \frac{(n-3)(n-4)}{1.2} c t^{n-5} + \dots \right],$$

et on a pour f_1 et f_2 les expressions de même nature obtenues en affectant les quantités a , b , c respectivement des indices 1 et 2. Alors

$$ff'_1 - f_1f' = n \left[\begin{array}{l} aa_1 \mid t^{2n-1} + nb a_1 \mid t^{2n-2} + \dots, \\ -a_1 a \mid + (n-1)ab_1 \mid \\ -na b_1 \mid \\ -(n-1)ba_1 \mid \end{array} \right]$$

et par suite

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} ff'_1 - f_1f' = n(a_1b - ab_1)t^{2n-2} + \dots \\ ff'_2 - f_2f' = n(a_2b - ab_2)t^{2n-2} + \dots \end{array} \right.$$

Nous pouvons remarquer en passant que les valeurs de t correspondant à des tangentes de coefficient angulaire donné c sont fournies par l'équation

$$c = \frac{y'}{x'} = \frac{ff'_2 - f_2f'}{ff'_1 - f_1f'} = \frac{n(a_2b - ab_2)t^{2n-2} + \dots}{n(a_1b - ab_1)t^{2n-2} + \dots};$$

cette équation est de degré $2n - 2$ en t , et l'on en conclurait, si on ne le savait à l'avance par les formules de Plücker, qu'une courbe rationnelle d'ordre n qui ne possède que des points doubles est de classe $2n - 2$. L'influence des points de rebroussement serait facile à établir.

D'autre part, on a

$$ff'_1 - f_1f' = n(n-1) \left[\begin{array}{c} aa_1 \mid t^{2n-2} + nb a_1 \\ -a_1 a \mid + (n-2)ab_1 \\ \quad \quad \quad - nab_1 \\ \quad \quad \quad -(n-2)ba_1 \end{array} \right] t^{2n-3} + \dots,$$

et par suite

$$(13) \quad \begin{cases} ff'_1 - f_1f' = 2n(n-1)(a_1b - ab_1)t^{2n-3} + \dots \\ ff'_2 - f_2f' = 2n(n-1)(a_2b - ab_2)t^{2n-3} + \dots \end{cases}$$

En substituant dans Δ aux quantités f, f_1, f_2 leurs valeurs, on obtient

$$\Delta = n^2(n-1) \left| \begin{array}{ccc} at^n & + & nb t^{n-1} + \frac{n(n-1)}{1.2} ct^{n-2} + \dots & . & . \\ at^{n-1} & + & (n-1)bt^{n-2} + \frac{(n-1)(n-2)}{1.2} ct^{n-3} + \dots & . & . \\ at^{n-2} & + & (n-2)bt^{n-3} + \frac{(n-2)(n-3)}{1.2} ct^{n-4} + \dots & . & . \end{array} \right|$$

dans lequel les seconde et troisième colonnes ne diffèrent de la première qu'en ce que les lettres a, b, c sont respectivement affectées d'indices 1 et 2.

Les réductions effectuées par des combinaisons des termes de la première colonne sont donc également valables pour les deux autres colonnes.

Retranchons des termes de la seconde ligne les termes de la troisième ligne respectivement multipliés par t , et retranchons

en même temps des termes de la première ligne ceux de la troisième ligne respectivement multipliés par t^3 , le déterminant ne change pas de valeur; il devient

$$\Delta = n^2(n-1) \begin{vmatrix} 2bt^{n-1} + (2n-3)ct^{n-2} + \dots & . & . \\ bt^{n-2} + (n-2)ct^{n-3} + \dots & . & . \\ at^{n-3} + (n-2)bt^{n-4} + \frac{(n-2)(n-3)}{1.2}ct^{n-5} + \dots & . & . \end{vmatrix}.$$

Retranchons enfin des éléments de la première ligne les produits par $2t$ des éléments de la seconde, et nous obtenons enfin

$$\Delta = n^2(n-1) \begin{vmatrix} ct^{n-2} + \dots & . & . \\ bt^{n-1} + \dots & . & . \\ at^n + \dots & . & . \end{vmatrix},$$

c'est-à-dire

$$(14) \quad \Delta = n^2(n-1) \begin{vmatrix} c & c_1 & c_2 \\ b & b_1 & b_2 \\ a & a_1 & a_2 \end{vmatrix} t^{3n-3} + \dots$$

Δ est relativement à t de degré $3n-3$. Or, la condition $\Delta=0$ exprime la présence d'un point d'inflexion. Le nombre des points d'inflexion d'une courbe rationnelle de degré n est égal à $3n-3$, si la courbe ne présente que des points doubles, ce qu'apprennent encore les formules de Plücker.

La réduction du degré des expressions $ff'_1 - f_1f'$, $ff''_1 - f_1f''$ et Δ à un degré moindre que celui qui paraît se présenter au premier abord, peut être également mise en évidence en ayant recours à la formule d'Euler relative aux fonctions homogènes. C'est ainsi que l'on a, en désignant par s la variable d'homogénéité,

$$ff'_1 - f_1f' = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial f}{\partial s} \frac{\partial f_1}{\partial t} - \frac{\partial f_1}{\partial s} \frac{\partial f}{\partial t} \right)$$

$$\Delta = \frac{1}{n(n-1)^2} \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial s^2} & \frac{\partial^2 f_1}{\partial s^2} & \frac{\partial^2 f_2}{\partial s^2} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial s \partial t} & \frac{\partial^2 f_1}{\partial s \partial t} & \frac{\partial^2 f_2}{\partial s \partial t} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} & \frac{\partial^2 f_1}{\partial t^2} & \frac{\partial^2 f_2}{\partial t^2} \end{vmatrix};$$

nous croyons devoir en particulier signaler cette dernière forme de Δ .

Arrivons enfin à Δ' ; on a

$$\Delta' = n^2(n-1)(n-2) \begin{vmatrix} at^n + & nb t^{n-1} + & \frac{n(n-1)}{1.2} ct^{n-2} + \dots & . & . \\ a t^{n-1} + (n-1)b t^{n-2} + & \frac{(n-1)(n-2)}{1.2} ct^{n-3} + \dots & . & . & . \\ a t^{n-3} + (n-3)b t^{n-4} + & \frac{(n-3)(n-4)}{1.2} ct^{n-5} + \dots & . & . & . \end{vmatrix}$$

Retranchons des termes de la seconde ligne les termes de la troisième ligne respectivement multipliés par t^2 , et retranchons en même temps des termes de la première ligne ceux de la troisième ligne respectivement multipliés par t^3 ; le déterminant ne change pas de valeur. Il devient

$$\Delta' = n^2(n-1)(n-2) \begin{vmatrix} 3bt^{n-1} + (3n-6)ct^{n-2} + \dots & . & . \\ 2bt^{n-2} + (2n-5)ct^{n-3} + \dots & . & . \\ at^{n-3} + (n-3)b t^{n-4} + \frac{(n-3)(n-4)}{1.2} ct^{n-5} + \dots & . & . \end{vmatrix}$$

Retranchons enfin des éléments de la première ligne les produits par $\frac{3t}{2}$ des éléments de la seconde, et nous obtiendrons

$$\Delta' = n^2(n-1)(n-2) \begin{vmatrix} \frac{3}{2}ct^{n-2} + \dots & . & . \\ 2bt^{n-3} + \dots & . & . \\ at^{n-3} + \dots & . & . \end{vmatrix},$$

c'est-à-dire

$$(15) \quad \Delta' = 3n^2(n-1)(n-2) \begin{vmatrix} c & c_1 & c_2 \\ b & b_1 & b_2 \\ a & a_1 & a_2 \end{vmatrix} t^{3n-7} + \dots$$

Nous avons ainsi obtenu les degrés et les coefficients des termes de plus haut degré dans les différentes quantités qui composent l'équation (11). Cette équation semble alors être de degré $8n - 11$.

Calculons maintenant le coefficient du terme en t^{8n-11} , ce qui est maintenant facile. Il est égal à

$$\begin{aligned}
 & 3n^2(n-1) \begin{vmatrix} c & c_1 & c_2 \\ b & b_1 & b_2 \\ a & a_1 & a_2 \end{vmatrix} [a \{ (a_1b - ab_1)^2 + (a_2b - ab_2)^2 \} 2n^2(n-1)] \\
 & - 3n^2(n-1) \begin{vmatrix} c & c_1 & c_2 \\ b & b_1 & b_2 \\ a & a_1 & a_2 \end{vmatrix} [nan^2 \{ (a_1b - ab_1)^2 + (a_2b - ab_2)^2 \}] \\
 & - 3an^2(n-1)(n-2) \begin{vmatrix} c & c_1 & c_2 \\ b & b_1 & b_2 \\ a & a_1 & a_2 \end{vmatrix} [n^2 \{ (a_1b - ab_1)^2 + (a_2b - ab_2)^2 \}] \\
 & = 3a \begin{vmatrix} c & c_1 & c_2 \\ b & b_1 & b_2 \\ a & a_1 & a_2 \end{vmatrix} \{ (a_1b - ab_1)^2 + (a_2b - ab_2)^2 \} \\
 & [3n^2(n-1) \{ 2n^2(n-1) - n^3 \} - 3n^4(n-1)(n-2)] = 0.
 \end{aligned}$$

Ce coefficient est identiquement nul. L'équation cherchée est de degré $8n-12$ en t . Il n'y a pas de nouvelle réduction dans le cas général où les coefficients a, b, c, \dots sont quelconques. On sait, en effet, que les coniques ont un nombre de sommets égal à $4 = 8 \cdot 2 - 12$.

La courbe rationnelle d'ordre n possède donc en général $8n-12$ sommets.

LES DÉRIVÉS TARTRIQUES DU VIN

PAR M. LE D^r P. CARLES

PROFESSEUR-AGRÉGÉ DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE DE BORDEAUX.

INTRODUCTION

Depuis que l'on a jeté sur le plâtrage de la vendange le grand discrédit que chacun connaît, on a communiqué, par contre-coup, une impulsion vigoureuse à la préparation de l'acide tartrique, qui est surtout chargé de le suppléer. Mais comme cet acide, jusqu'à présent du moins, n'a pu être obtenu économiquement qu'avec le tartre du vin, il en est résulté que les dérivés tartriques du raisin ont aussitôt acquis une importance qu'ils n'avaient jamais eue jusqu'à ce jour.

Quoique connus de toute antiquité, ces dérivés étaient cependant délaissés dans une foule de pays viticoles, où l'on désire aujourd'hui être fixé sur la cause de leur formation, la façon de les récolter et de les utiliser, enfin sur leur histoire chimique générale. Au moment où les bénéfices de l'industrie viticole et vinicole s'abaissent, selon la tendance générale, il n'est pas défendu aux intéressés d'utiliser les déchets qu'ils méprisaient autrefois.

Notre brochure n'a eu d'autre but que de répondre à ces *desiderata*. Elle indique succinctement comment les dérivés tartriques se séparent lentement du vin, comment on les purifie des parties inutiles, comment on estime leur valeur et comment enfin on arrive à les transformer en bitartrate de potasse pur, qui est le terme final de l'industrie tartrière, ou en tartrate de chaux, qui est le trait d'union entre cette industrie et celle de l'acide tartrique.

En écrivant ces quelques pages, nous nous sommes efforcé de nous mettre à la portée des nombreuses personnes que cette question intéresse, et dont la majeure part est étrangère au monde scientifique. Serons-nous arrivé à leur être utile? C'est là toute notre ambition. L'avenir nous dira si nous y avons réussi.

D^r P. CARLES.

•

•

PREMIÈRE PARTIE

Étude chimique générale.

Si l'industrie des dérivés tartriques du raisin et du vin n'est pas exclusivement française, on peut affirmer que, pendant de longues années, elle ne fut nulle part aussi prospère que dans notre grand pays viticole; que la plupart des progrès qu'elle a subis ont été d'abord réalisés en France, et que ce sont le plus souvent des Français qui ont suggéré le commerce des tartres dans une foule de pays viticoles de l'ancien continent. Ajoutons enfin que, pour des raisons que chacun devine, un petit nombre de nos départements ont longtemps spécialisé l'industrie tarrrière, et qu'elle ne fut jamais plus florissante que dans les grands centres vinicoles de la Gironde et de l'Hérault (1).

Les dérivés tartriques fournis par le vin, ou, pour être plus précis, par le raisin, car ils préexistent presque tous dans ces fruits eux-mêmes, sont au nombre de huit. Ce sont, par ordre de formation :

1° Les grosses lies; 2° les cendres gravelées; 3° les lies de fouet; 4° le tartre brut; 5° les cristaux d'alambic; 6° les cristaux de lies; 7° le tartrate de chaux; 8° le tartre raffiné.

1. GROSSES LIES.

Les grosses lies, appelées aussi lies de débourbage ou même bourres en Gironde, constituent un mélange fort complexe et de composition variable, selon les espèces de raisins employés

(1) Depuis que l'on a légalement discrédité le plâtrage des vins, les fabriques d'acide tartrique se multiplient en Europe et le commerce des dérivés tartriques tend à se décentraliser. — Les derniers traités de commerce ont, sous ce rapport, été funestes à l'industrie française.

et les procédés de vinification suivis. L'analyse y décèle spécialement : des pectates de chaux et autres ⁽¹⁾, des matières albuminoïdes libres ou combinées au tannin, des matières colorantes à l'état de laques ⁽²⁾ ou isolément insolubles, des ferments divers, du bitartrate de potasse, du tartrate de chaux, du phosphate de chaux, de la silice ⁽³⁾ Ces matières se séparent du vin :

1^o Parce que sous l'influence du froid de l'hiver leur coefficient ⁽⁴⁾ de solubilité a notablement diminué ⁽⁵⁾;

2^o Parce qu'à température égale, elles sont beaucoup moins solubles dans le vin, liquide alcoolique, que dans le moût, qui était simplement aqueux et sucré;

3^o Parce que le vin a une densité bien moindre que le moût primitif, dans lequel elles restaient facilement en suspension.

De telle sorte que l'on peut dire que, de deux cuves pleines de moût similaire, celle qui produira le plus de grosses lies sera celle aussi dont le vin aura à la fois le mieux fermenté et subi ultérieurement le froid le plus vif et surtout le plus prolongé.

Ces lies sont séparées du vin par soutirage avant l'équinoxe du printemps, c'est-à-dire au moment où, dans les caves, la température, arrivée à sa limite la plus basse, va remonter, faire sortir les ferments de leur léthargie et redissoudre les

(1) Ces pectates abondent surtout dans les vins blancs qui n'ont pas fermenté sur la râpe et dont les raisins ont subi une maturité exagérée et même la pourriture noble sur souche, comme cela se pratique pour les grands vins blancs bordelais.

(2) On appelle laques des combinaisons mal définies dans lesquelles la matière colorante joue le rôle d'acide et s'unit à des oxydes ou bases métalliques.

(3) On trouve aussi dans les lies de certains vins espagnols de notables quantités d'alumine, dont on se sert comme agent clarifiant.

(4) On entend par là le nombre qui représente le poids d'un corps qui se dissout dans l'unité de volume d'un liquide, tel que le litre.

(5) Il ne faut pas oublier qu'à l'origine de sa formation, c'est-à-dire pendant la fermentation du moût, le vin a subi pendant plusieurs jours une température de 30 à 35 degrés et qu'il s'est alors saturé de tous les produits solubles de la pellicule, de la pulpe, des pépins et des rafles, ce qui n'eût pu se produire à la température ambiante.

éléments les plus solubles des lies. A l'aide de manipulations diverses, on les sépare le mieux possible du vin qu'elles retiennent, après quoi on les livre aux raffineurs de tartre.

Mais ces produits sont rarement utilisés tels quels, c'est-à-dire sous la forme de lies fraîches ou vertes, car l'expérience a appris qu'après dessiccation complète ils cèdent plus facilement leur tartre, qui constitue en somme leur seule partie utile (1), et que ce tartre est, en outre, beaucoup moins coloré.

Si on suit les phénomènes chimiques que subissent à l'air les éléments constitutants de ce mélange, on trouve la cause de ce changement. Au contact de l'air, en effet, les traces restantes d'alcool vineux s'acétifient et emmagasinent de l'oxygène qui insolubilise les tannins, les matières colorantes, les sels de fer; tandis que les produits pectiques, à l'instar de l'alumine, de la silice, de l'oxyde de fer, deviennent d'autant plus insolubles qu'ils ont été plus desséchés une première fois (2).

Quand la matière a bien perdu toute son eau, on la broie, on la serre en sacs et on la garde en magasin. Mais, comme nous le dirons plus loin au sujet du tartrate de chaux, il faut

(1) Le peu de matière albuminoïde que renferment les lies est en grande partie combiné avec le tannin du raisin et est peu assimilable sous cette forme par les végétaux; aussi constituent-elles un engrais assez maigre, surtout lorsqu'après le raffinage elles ont été privées de potasse.

Cependant, lorsqu'elles proviennent des grands crus, on s'en est servi avec avantage, à l'état frais, pour amorcer des fermentations de moûts de raisins secs stérilisés, mais on leur préfère aujourd'hui les levûres cultivées.

Dans les contrées ravagées par le mildiou, on en extrait la matière colorante insoluble à l'aide de l'alcool acidifié par l'acide tartrique, pour renforcer la couleur des vins trop pâles; mais cette teinte n'est pas de longue tenue.

Enfin, à l'aide de la vapeur, on en a retiré des mélanges d'alcools supérieurs et d'essences lourdes de raisins, destinés à donner aux alcools de grains le goût d'eau-de-vie de marc, goût recherché malheureusement par quelques consommateurs au palais dépravé, et peu soucieux de la qualité hygiénique des boissons.

(2) Certains raffineurs-tartriers trouvent même un notable avantage à ne traiter que des lies desséchées à 100 degrés. Cette température est assurément plus capable que celle du soleil de coaguler et d'insolubiliser les albuminoïdes échappés à l'action du tannin, surtout en présence des acides multiples et des sels minéraux des lies dont nous venons de parler dans le texte. La deshydratation est aussi, de la sorte, beaucoup plus assurée.

se méfier, comme entropôt, des pièces humides et tièdes (1), sans quoi le produit s'échaufferait sournoisement en devenant insensiblement la proie de microbes particuliers qui ont la propriété de transformer le bitartrate de potasse en propionate soluble et sans valeur.

2. CENDRES GRAVELÉES.

En écrivant que les lies échauffées sont sans valeur, nous avons sciemment dépassé la vérité, puisque ces lies sont aussi propres que les lies normales à la fabrication des cendres gravelées; bien mieux, c'est là leur seul débouché avantageux.

Sous le nom de *cendres gravelées* ou de *védasse*, on désigne le produit que l'on retire de la lessive des cendres de lies sèches. Par l'action du feu, toutes les matières organiques, y compris l'acide tartrique, sont détruites, et la totalité de la potasse du tartre est transformée en carbonate (2).

Pour opérer cette combustion, nul appareil spécial n'est nécessaire. En plein air, sur un sol bien battu entouré de briques posées à sec, on fait brûler les lies bien desséchées; puis on reprend les cendres par l'eau, on laisse reposer et on fait évaporer le liquide clair dans une bassine évasée. Le résidu de cette opération constitue les cendres gravelées. D'après Girardin, 6,000 kilogrammes de lies sèches de bonne qualité donnent en moyenne 1,000 kilogrammes de cendres, et ceux-ci fournissent 500 kilogrammes de cendres gravelées. Cette potasse brute a une richesse fort variable et possède d'autant plus de valeur qu'elle renferme davantage de carbonate de potasse pur et moins de produits insolubles. Nous dirons plus loin comment on procède à son essai.

La conversion des tartres et des lies en cendres gravelées

(1) Ceci s'applique aussi et surtout aux matières que l'on expédie par mer dans les régions tempérées, et qui restent dans les cales humides des navires pendant des mois.

(2) Ce carbonate est recherché particulièrement par certaines industries, parce qu'il est exempt de chlorures, de sels de soude, de chaux et autres sels solubles.

est appliquée chaque fois que ces matières sont pauvres en acide tartrique et que les frais de transport sont élevés. On ne devra pas oublier que le salin que l'on en retire est très avide d'eau et est susceptible de se réduire en liquide, comme le fait le sel marin, en temps de pluie. On ne devra donc le faire voyager qu'en tonneaux bien étanches.

3. LIÈS DE FOUET OU DE COLLAGE.

On appelle ainsi le dépôt qui se forme dans le vin lorsqu'on le traite par une substance de nature albuminoïde. Ces matières sont : le blanc d'œuf frais ou desséché, les diverses espèces de gélatine, qui, selon les soins apportés à leur préparation et la qualité de la matière première employée à leur usage, ont pris des appellations commerciales multiples ; les colles de poisson naturelles et artificielles, qui constituent le produit le plus riche en gélatine ; le sérum du sang de bœuf ; le lait, qui agit par sa caséine ; la farine de froment, qui, lorsqu'elle est délayée, se comporte, à cause de son gluten, comme les autres albuminoïdes, et est quelquefois employée comme clarifiant puissant ; enfin, la macération de farine de pois et autres semences de légumineuses qui cèdent à l'eau leur légumine soluble et la transforment en un agent de clarification qui, à notre avis, mériterait d'être plus utilisé.

Toutes ces matières, répandues dans le vin, ont la propriété de s'unir surtout avec le tannin pour former une combinaison d'autant plus insoluble et rétractile que le liquide est plus acide et plus alcoolique. C'est à cause de cela qu'elles englobent et entraînent toutes les substances en suspension dans les liqueurs fermentées et produisent leur limpidité. La composition de ces liès de fouet est, par conséquent, des plus variables.

Lorsqu'elles ont été produites dans un vin plusieurs fois soutiré, elles sont constituées presque en totalité par du tannate d'albumine, de gélatine, de caséine... mélangé de matière colorante et aussi de produits pectiques. Ces derniers abondent

surtout dans les vins méridionaux. Comme ils sont translucides à la façon des gelées de dessert, et de densité voisine de celle du vin, ils restent opiniâtrément en suspension dans le liquide et lui communiquent cette opalescence légère persistante qui défie le repos prolongé et la multiplicité des soutirages.

Tous ces composants de lies sont sans grande valeur ⁽¹⁾.

Lorsque, au contraire, les lies de fouet proviennent du collage d'un vin nouveau devenu louche à la suite d'un transport par voie de terre, de mer ou d'une longue exposition au froid, ou troublé encore par suite de coupage avec des vins d'âge et de constitution dissemblables, elles renferment quelquefois assez d'acide tartrique pour être utilement traitées.

4. TARTRE BRUT.

Le *tartre brut*, dénommé aussi *gravelle* ou *argol*, est de tous les dérivés tartriques le plus recherché par les tartriers, à cause de sa richesse en acide tartrique. Nous avons déjà dit, au chapitre des grosses lies, quelles étaient les causes physiques qui entraînaient la séparation du bitartrate de potasse des vins ⁽²⁾. Ce tartre apparaît d'abord sur les aspérités de toute

(1) Ces lies desséchées ont la composition moyenne suivante :

	A	B
Eau.....	24.00	32.50
Matières organiques.....	49.10	37.50
Acide phosphorique.....	0.42	0.25
Potasse totale.....	0.19	0.22
Matières minérales indéterminées..	26.29	29.53
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00
Azote total.....	5.42	4.10

Mais cet azote est, en cet état, à peu près inassimilable, et, pour acquérir cette propriété, il faut que la matière soit torréfiée ou solubilisée par l'acide sulfurique.

(2) Il faut y ajouter encore : 1^o le vinage des vins, car le coefficient de solubilité du bitartrate de potasse dans un vin est en raison inverse de son degré alcoolique ; 2^o l'addition de l'acide tartrique que l'on pratique dans les vins peu acides, à couleur terne ; 3^o la désécétification des vins piqués et le déverdissement des vins âpres et acides à l'aide du tartrate neutre de potasse, qui produit son effet en donnant naissance à du tartrate acide insoluble.

la surface interne des foudres et des barriques, sous la forme de petits cristaux sablonneux très adhérents ⁽¹⁾. Si le froid de l'hiver et les phénomènes chimiques que subit le vin en vieillissant ne se produisent qu'avec une lente progression, comme cela se passe dans les bonnes caves et les chais bien blindés, les cristaux déjà formés agissent comme amorce de cristallisation et dessaturent lentement le liquide à leur profit, en prenant parfois un volume considérable. Si, au contraire, ces mêmes causes se manifestent brusquement, le bitartrate affecte la forme de sable menu que l'on retrouve dans les lies.

Malgré tout, le tartre en gros cristaux renferme encore pas mal d'impuretés ⁽²⁾. Nous verrons plus loin comment on les élimine.

5. CRISTAUX D'ALAMBIC.

Pendant longtemps, on a désigné exclusivement sous ce nom les cristaux de tartre recueillis dans le fond des alambics qui servent à la distillation des vins ou des piquettes pour la fabrication des eaux-de-vie. Mais depuis quelques années on a appliqué cette appellation, par extension d'idée, aux cristaux que l'on retire des mares de vendange, pour les raisons et dans les conditions suivantes :

Lorsque le raisin est arrivé à maturité, il renferme une proportion de bitartrate qui varie tous les ans, non seulement sur le même cépage, selon les conditions atmosphériques, mais plus encore selon les espèces et les régions. D'après Chancel, de la quantité de raisin susceptible de fournir un litre de vin

(1) On a l'habitude, dans certains pays, de ne jamais râcler les douvelles des fûts, barriques et autres récipients vinaires; aussi arrive-t-il qu'au bout de quelques années le tartre forme un véritable enduit séparatif entre le vin et les parois du récipient. Le fait est bien connu de certains industriels nomades, ramoneurs d'été, qui offrent de nettoyer gratis (!) la vaisselle vinaire de certaines caves.

(2) Dans la Gironde et dans les autres départements où l'on ne plâtre pas les vins, les bons tartres arrivent à renfermer de 60 à 90 p. 100 de bitartrate de potasse pur; mais dans les tartres provenant de vins plâtrés, la proportion descend à 30 et même 20 p. 100.

du Midi, on peut extraire, en moyenne, de 8 à 9 grammes de tartre (1). Comme le vin correspondant n'en dissout guère que 3 grammes, il en reste dans le marc de 5 à 6 grammes.

Pour extraire ce tartre, on place dans un tonneau le marc pressé (2), et on l'arrose avec de l'eau (3) aussi chaude que possible. On laisse quelques instants en contact, après quoi on écoule le liquide par un robinet inférieur et on le laisse refroidir pendant vingt-quatre heures. Comme à 80 et 85 degrés un litre d'eau dissout 50 grammes environ de tartre et n'en retient plus que 3 grammes à 5 ou 6 degrés, qui est la température de la nuit, il se dépose par litre 47 grammes de bitartrate. Quant à l'eau-mère, restée saturée, il suffira de la porter derechef à l'ébullition pour s'en servir encore, et bien des fois avec avantage, pour l'épuisement de mares neufs.

Si on songe que cette opération n'est pratiquée qu'en hiver, au moment où la main-d'œuvre est abondante et la cristallisation du tartre rapide, on comprendra qu'elle peut être fructueuse (4) lorsque le combustible est bon marché. Mais les cristaux que l'on recueille ainsi sont loin d'être purs. S'ils ne

(1) Et nous croyons même davantage dans toutes les régions où le raisin n'arrive jamais à un aussi grand degré de maturité.

(2) Ailleurs, à l'aide d'un levier à bascule, on préfère immerger dans de l'eau bouillante pendant un quart d'heure le marc placé dans des paniers.

Dans d'autres régions, on pratique le lavage méthodique de ces mares. Dans ce but, on accouple trois, quatre ou cinq tonneaux ouverts et communiquant de bas en haut à l'aide d'un ajutage de plomb. Dès qu'ils sont tous garnis de marc de vendange, on verse dans le premier de l'eau bouillante; elle dissout tout le tartre et vient se saturer après dans les deuxième et troisième... tonneaux, pour se déverser enfin dans un bac de refroidissement. Là, elle trouve de menus branchages, sur lesquels le tartre cristallise. Quand toute la série a reçu ainsi le volume de six tonneaux d'eau bouillante, on considère le contenu du premier tonneau comme épuisé; on le vide, on le remplit de marc neuf et on vient le placer à l'extrémité, au cinquième rang. De cette façon, le n° 2 devient le n° 1 et reçoit directement l'eau bouillante; le n° 3 devient le n° 2, et ainsi de suite. Avec ce système on emploie peu d'eau, on a un liquide de lavage moins souillé de boues ou lies et on peut agir d'une façon continue. Quand l'eau du bac s'est refroidie pendant vingt-quatre heures, elle peut servir de nouveau.

(3) L'eau de pluie convient mieux pour cela que l'eau de puits ou de source, qui se trouble par l'ébullition.

(4) Les mares pressés produisent par 100 kil., selon la qualité du raisin et la multiplicité des lavages, 1, 2 et même 3 kil. de tartre.

contiennent guère de tartrate de chaux, ils renferment, par contre, des débris organiques très nombreux et réclament impérieusement le raffinage avant d'être utilisés par l'industrie.

6. CRISTAUX DE LIE.

On prépare surtout ces cristaux sur les lieux mêmes de production, lorsque les moyens d'expédition et de transport au loin sont difficiles ou coûteux.

Pour les obtenir, on se base sur les mêmes principes que pour la préparation des cristaux d'alambics. Mais comme, ici, la matière première est divisée, boueuse et partant susceptible d'entraînement facile, on procède par la méthode des dépôts.

A cet effet, les lies, vertes quelquefois, mais le plus souvent broyées après dessiccation pour les motifs déjà énumérés, sont mises à bouillir légèrement avec l'eau ; puis on éteint le feu, on laisse déposer les impuretés, et, au moment où le tartre commence à cristalliser, on décante le liquide dans un rafraîchissoir, où il abandonne en se refroidissant la majeure partie du bitartrate de potasse dissous. On renouvelle la même opération une ou deux fois en recueillant le liquide séparément, jusqu'à ce que l'expérience démontre que les lies sont épuisées. Quand, après une nuit d'attente, les liqueurs ont ainsi abandonné la majeure partie de leur tartre, on brasse la matière de façon à mettre les impuretés légères en suspension, et on décante rapidement le liquide. Le dépôt qu'il abandonne cette fois est rejeté, et le liquide redevenu limpide sert en guise d'eau neuve pour le traitement des lies du lendemain. Enfin, les cristaux desséchés sont expédiés aux raffineurs de tartre.

Les cristaux de lie, préparés par des mains habiles, sont, en général, riches en bitartrate et pauvres en tartrate de chaux.

7. TARTRATE DE CHAUX.

Le tartrate de chaux existe en quantité variable dans les tartres bruts, surtout dans ceux qui proviennent de raisins

récoltés en terrain calcaire (1); mais il abonde davantage encore dans les lies et tartres que fournissent les vins plâtrés (2). Lorsqu'on fait dissoudre ces produits dans l'eau bouillante, la majeure partie du tartrate de chaux reste inattaquée sous forme de sable, tandis qu'une autre part est dissoute par le bitartrate de potasse à l'ébullition, et, par le refroidissement, se scinde à son tour en deux : une première qui cristallise isolément, et une seconde qui accompagne opiniâtrément les cristaux de tartre, même après simple raffinage (3).

Pendant longtemps ce tartrate de chaux n'a présenté aux tartriers qu'une importance médiocre. Ainsi, lorsque les tartres bruts en renfermaient quelques centièmes, on n'en tenait nul compte dans les essais; et lorsqu'à l'usine on les avait séparés comme sablons, on les livrait aux fabricants d'acide tartrique sans en tirer d'autre parti. Quant à celui qui accompagnait les tartres raffinés, on se résignait à le considérer comme impureté gênante.

Mais, depuis quelques années, ce sel a acquis rapidement dans l'industrie tartrière un intérêt particulier. Nous allons démontrer que cela tient, d'abord, à ce que l'on a appris aux raffineurs à le convertir en bitartrate de potasse à l'aide du bisulfate de potasse, et, ensuite, à ce que c'est la forme dans laquelle on sauve aujourd'hui une quantité notable d'acide tartrique qui était perdue autrefois (4).

Nous pensons que, sur ces deux points, on ne jugera pas inutile que nous entrions dans quelques détails.

(1) Ainsi les tartres provenant de certaines régions crayeuses de Bourgogne et d'Allemagne renferment autant et quelquefois même plus de tartrate de chaux que de bitartrate de potasse.

(2) Ici la proportion est plus élevée encore et peut atteindre 75 p. 100.

(3) Sa proportion atteint facilement 8 p. 100.

(4) Ainsi les marcs de vendange plâtrée et les lies de ces vins plâtrés renferment souvent beaucoup plus de tartrate de chaux que de bitartrate de potasse. En les faisant macérer dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, on dissout toute la matière tartrique, et en saturant le liquide écoulé avec de la chaux, on en sépare tout l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux.

Précipitation de l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux. — L'industrie des dérivés tartriques a intérêt à précipiter l'acide tartrique sous cette forme, chaque fois que le bitartrate de potasse se trouve en liqueur trop impure ou trop étendue pour cristalliser. On en sera convaincu en lisant que le tartrate de chaux est six fois moins soluble dans l'eau froide que le bitartrate de potasse.

L'agent calcaire que l'on emploie le plus communément, dans cette circonstance, est le lait de chaux (1). Si le bitartrate de potasse était chimiquement pur, une partie de l'acide tartrique serait difficilement entraînée par la chaux ; mais comme dans les mares de vendange, les vinasses de distillation et les vieilles eaux-mères des raffineries, il existe toujours des acides autres que le tartrique, ces acides se combinent à la chaux et rendent superflu l'emploi d'un sel calcaire.

Il ne faut pas oublier toutefois que la chaux, dans ces divers liquides, précipite autre chose que l'acide tartrique ; qu'elle insolubilise encore de l'acide pectique, du phosphate de chaux, de l'alumine, des matières albuminoïdes, colorantes, des ferments divers..., et, avec les vinasses de distillation des vins verts ou mal mûris, une quantité parfois notable de malate de chaux en plus. On distinguera, du reste, ce dernier sel à sa tardive apparition dans les liqueurs et à sa forme cristalline plus opaque et radiée.

Le tartrate de chaux que l'on obtient à l'aide du lait de chaux ajouté dans les liqueurs tartriques jusqu'à neutralité chimique, est toujours fin et amorphe, à cause des impuretés ci-dessus relatées qui l'accompagnent ; il emmagasine toujours beaucoup d'eau, qui rend sa dessiccation lente et le prédispose aux fermentations. On évite une partie de ces inconvénients en ne saturant les liqueurs qu'aux $\frac{2}{10}$. Ainsi, supposons que l'on

(1) Ce lait de chaux se prépare en éteignant d'abord de la chaux grasse vive à la manière des maçons, puis en la délayant dans l'eau et en décantant les parties légères au bout de quelques minutes. De cette façon, on éliminera le sable et les débris insolubles et inertes.

ait 100 hectolitres de vinasses à traiter : on en met 10 de côté ; sur les 90 *premières* on ajoute *lentement* du lait de chaux jusqu'à saturation au tournesol, puis on rajoute les 10 autres. De cette façon, la liqueur reste assez acide pour conserver les phosphates, les albuminoïdes ⁽¹⁾ et même une partie des malates, et pas assez acide pour redissoudre du tartrate de chaux.

Si l'on pouvait user de chaleur perdue, il serait mieux encore de n'opérer que sur les liqueurs sinon bouillantes, du moins très chaudes. Dans ces conditions, la précipitation du tartrate de chaux est plus lente, et le produit prend l'aspect cristallin, qui est non seulement un gage de sa pureté relative, mais qui rend encore sa dessiccation plus rapide.

Enfin, on aura un produit plus abondant et plus pur encore, quoique moins blanc, en saturant, toujours aux $\frac{9}{10}$, les liqueurs *bouillantes* avec du carbonate de soude (cristaux de soude), ajoutant le dernier dixième et enfin assez de chlorure de calcium ⁽²⁾ en solution dans l'eau pour précipiter tout l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux.

Dans tous les cas, l'industriel a intérêt à produire du tartrate de chaux le plus pur et le plus cristallin possible. Lorsque ce sel est amorphe, il retient beaucoup d'eau et entraîne des albuminoïdes qui rendent sa dessiccation lente et le prédisposent à des altérations graves, surtout lorsqu'il est emmagasiné humide. Alors, en effet, il s'établit vite des fermentations sourdes qui portent atteinte à la qualité du produit et arrivent même à détruire tout l'acide tartrique si la température am-

(1) Ces substances rendent les eaux résiduaires essentiellement putrescibles et d'un voisinage incommode et malsain. Si on voulait leur enlever ces propriétés nocives, il suffirait, après avoir enlevé le tartrate de chaux, de les rendre alcalines à l'aide d'un léger excès de lait de chaux. Sous l'influence de ce réactif, les phosphates et albuminoïdes se précipitent sous forme de limon, très convenable pour fumer les terres à vignes, et la liqueur limpide qui surnage, n'étant plus putrescible, peut être répandue sur le sol.

(2) Pour une dépense de 100 parties de carbonate de soude cristallisé ou de 45 parties de carbonate de soude desséché, on ajoutera environ 90 parties de chlorure de calcium desséché. Du reste, il sera prudent de s'assurer sur une petite prise d'essai qu'une nouvelle affusion de sel de calcium reste sans effet.

biante est favorable. Le ferment qui prédomine dans cette altération est appelé propionique, parce qu'il a la propriété de transformer le tartrate de chaux insoluble en propionate de chaux. Ce nouveau sel est soluble et de valeur *absolument nulle*.

La description de ces faits nous explique pourquoi ce tartrate de chaux est de conservation plus difficile que celui que l'on obtient dans les raffineries sous le nom de sablons, dont la dessiccation est prompte, facile et le titre très élevé. Elle indique aussi au producteur combien il est important d'essorer les précipités, afin de hâter l'action de l'étuve ou du grand air; elle lui marque la nécessité de le conserver en lieu sec; enfin, elle nous montre la cause des litiges qui se produisent souvent, au sujet de cette matière, entre vendeurs et acheteurs d'égale bonne foi.

Tartrate de chaux altéré. — Si, en pareille occurrence, on voulait constater le mal et en mesurer même l'étendue, il suffirait de prendre 10 à 20 grammes de matière suspecte, selon sa pureté ou sa richesse, de la délayer dans 100 grammes d'eau, d'agiter un moment et de verser le tout sur un filtre. Si le tartrate de chaux est sain et normal, le liquide qui passe précipitera à peine par une dissolution d'acide tartrique en excès. Si, au contraire, le tartrate de chaux est échauffé, c'est-à-dire converti en propionate de chaux soluble, cette même dissolution d'acide tartrique déterminera un précipité de tartrate de chaux, dont le poids sera bien voisin de celui qui aura disparu par suite des atteintes du ferment.

Nous avons eu plusieurs fois à constater cette transformation propionique dans des tartrates de chaux de provenance italienne ou espagnole, mais pas encore dans ceux qui étaient originaires de France.

Conversion du tartrate de chaux en bitartrate de potasse.
— Si on prend 100 parties de tartrate de chaux pur et séché à

l'air libre, et si on les fait bouillir, pendant une demi-heure au moins, avec 52,30 parties de bisulfate de potasse pur ⁽¹⁾ préalablement dissous dans deux litres d'eau, dont on maintient le volume constant à l'aide de légères additions d'eau, on obtient, au bout de douze heures de cristallisation, 72,30 parties de bitartrate de potasse indiqué par la théorie ⁽²⁾.

Au cours de cette décomposition ⁽³⁾, il se forme et se dépose une grande quantité de sulfate de chaux cristallisé (ou plâtre cru); aussi, vers la fin, la liqueur est-elle presque prise en masse et serait-on tenté de considérer la séparation des deux sels comme impossible. Mais il existe, entre le sulfate de chaux cristallisé et le bitartrate de potasse, une différence de densité telle, qu'on arrive aisément à enlever le premier par lévigation, à l'aide du seul liquide précipitant. Lorsque l'opération a été bien conduite, l'analyse indique que le bitartrate recueilli contient à peine quelques centièmes de sel de chaux.

Pour arriver au rendement maximum, l'expérience démontre toutefois qu'il y a lieu de modifier légèrement les proportions marquées par la théorie, et de majorer de un à deux dixièmes la quantité de bisulfate; sans quoi, par suite de l'action acide antagoniste du bitartrate de potasse, une partie du tartrate de chaux ne se transforme pas en sulfate. Mais il ne faudrait pas aller au delà, car déjà quatre dixièmes de bisulfate ou plus exercent une action nuisible sur le rendement en solubilisant une part du bitartrate.

Enfin, on comprendra que la réaction ne serait pas davantage complète si le bisulfate employé manquait de potasse ⁽⁴⁾

(1) Ce bisulfate de potasse vaut de 70 à 80 fr. les 100 kil. actuellement, mais son prix baisserait notablement s'il était plus employé. Au moment de mettre sous presse, nous apprenons qu'on l'offre à moitié prix.

(2) En tenant compte, bien entendu, des 5 grammes par litre de bitartrate de potasse qui restent en dissolution dans les eaux-mères à la température de 15 degrés.

(3) C = 6. Formule de la décomposition :



(4) Si, au lieu de bisulfate de potasse, on employait du bisulfate de soude, qui est meilleur marché, le rendement serait nul.

pu d'acide sulfurique ⁽¹⁾, et qu'elle resterait absolument proportionnelle à la quantité de produits purs mis en présence.

Exemple : dans les quatre opérations suivantes, nous avons mis :

	A	B	C	D
Eau pure	2000	2000	2000	2000
Tartrate de chaux pur et normal.	100	100	100	100
Bisulfate de potasse pur.....	52.50	58	63	70
Rendement théorique	72.30	72.30	72.30	72.30
Bitartrate pur obtenu	66.80	71.30	72.50	66

Nota. — Les opérations précédentes ont été faites à feu nu, dans des capsules de porcelaine, avec un brassage continu de la liqueur, afin de faciliter la réaction et surtout d'empêcher les soubresauts.

Mais quand on opère au bain-marie, même sous légère pression, sans brassage, et en vases de cuivre, l'opération, quoi qu'on fasse, est beaucoup plus lente. On n'obtient le plus souvent que 75 p. 100 du rendement théorique.

8. TARTRE RAFFINÉ

C'est le produit ultime que vise le tartrier, et pour l'obtention duquel il traite les dérivés vinaires décrits jusqu'ici. Sans entrer dans les détails techniques, on peut dire que tous les traitements que l'on fait subir à ces matières, pour en extraire le tartre, sont basés sur le même principe. Ce principe, nous l'avons présenté plus haut en parlant des propriétés générales des corps qui accompagnent le tartre. Nous avons déjà dit, en effet, que la majeure partie de ces substances est insoluble dans l'eau, même bouillante. Or, comme nous savons, d'autre part, que le tartre, dans les mêmes conditions, est soluble, il nous est facile de prévoir que, pour séparer ces éléments disparates, l'action de l'eau à 100° suffira ⁽²⁾. Lorsque le

⁽¹⁾ Le bisulfate de potasse courant du commerce est du sesquisulfate (KOSO³)²HOSO³ et non pas du bisulfate KOSO²HOSO³. Voir à l'appendice.

⁽²⁾ On ne se préoccupe pas assez, dans l'industrie tartrière, de la qualité de l'eau, que l'on emploie cependant en quantité considérable. Ainsi, on trouve dans des communes girondines où existent des raffineries de tartre, des eaux qui se troublent à l'ébullition, parce qu'elles contiennent des quantités de carbonate de chaux supérieures à 50 centigrammes par litre.

Eh bien ! admettons un moment qu'une source de cette eau, ne se troublant

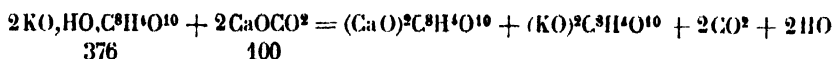
bitartrate de potasse est entré ainsi en dissolution, on continue l'opération de diverses manières :

Si la matière première est pauvre en tartre ⁽¹⁾ et de densité élevée, il est profitable de séparer la liqueur bouillante et de la

pas par la chaleur, ne renferme que 50 centigrammes par litre de calcaire, ce qui fait un gramme pour deux litres ou 100 grammes pour deux hectolitres. Mais ces deux hectolitres d'eau servent généralement à faire cristalliser 10 kilog. de tartre. la quantité de craie qu'ils renferment est susceptible de décomposer, moitié à l'état de tartrate neutre de potasse soluble et incristallisable, moitié à l'état de tartrate de chaux, 376 grammes de bitartrate de potasse, soit 3,76 p. 100 de bitartrate pur mis en cuve.

Une eau calcaire à 25 centigrammes par litre entrainerait, bien entendu, une perte moitié moindre.

L'équation suivante permettra aux initiés de suivre notre calcul :



Il est cependant conforme à la vérité de reconnaître que cette perte ne se produit qu'avec l'eau neuve primitive ou avec les parties que l'on ajoute à chaque chauffe, et qu'elle ne se répète plus quand cette même eau sert pour une cristallisation ultérieure.

⁽¹⁾ *Teneur en tartrates des lies de vins de l'Hérault.*

	BITARTRATE DE POTASSE	TARTRATE DE CHAUX	
Lies de première qualité	52.50	6.00	FALLOT.
Lies de deuxième qualité.....	22.40	2.70	
Lies de troisième qualité.....	16.80	3.40	
Lies de vin de presse.....	20.60	2.90	
Lies de vin plâtré	8.00	20.50	
Lies de vin tartriqué.....	63.80	6.00	P. CARLES.
Lies de vin tartriqué.....	77.50	6.20	
Lies d'Espagne (moyenne avant 1891).	8.70	18.20	
Andalousie (avant 1891).....	8.00	31.00	LAVAL.
Valence —	5.00	23.00	
Alicante (depuis 1891).....	20.00	7.00	
	27.00	4.00	
Bari (Italie) —	1.00	23.00	

Les grosses lies épuisées de leur tartre par l'eau bouillante laissent un résidu qui a la composition moyenne suivante :

	A	B	C
Eau	33.00	12.25	7.15
Matières organiques.....	28.00	77.85	54.55
Acide phosphorique	0.39	0.35	5.29
Sable, cailloux, argile ...	37.96	2.80	23.55
Potasse (KO)	0.65	2.25	0.26
Indéterminés	0.00	4.50	9.20
TOTAL.....	100.00	100.00	100.00

faire cristalliser à part, dans le sens que nous avons mentionné pour les cristaux d'alambic. C'est de cette façon qu'on fait, en Italie surtout, les cristaux de lies très riches en bitartrate de potasse.

Si, au contraire, elle est relativement riche, on laisse la cuvée se refroidir lentement, afin d'augmenter le volume des cristaux, puis on les sépare des grosses impuretés organiques par simple lévigation. On attend, pour cela, que le liquide soit entièrement froid; à l'aide d'écumoirs, on commence par enlever les cristaux de la surface, puis on vide le liquide ⁽¹⁾, on recueille à la pelle la croûte cristalline qui s'est moulée sur les parois de la cuve, et, quand on arrive aux dépôts, on brasse intimement le tout; on rajoute de l'eau-mère première, on mélange intimement, on attend quelques minutes et on décante un peu brusquement le liquide, qui entraîne mécaniquement toutes les impuretés légères. Nous qualifions ainsi celles dont la densité est voisine de l'eau, tandis que le tartre, dont la densité est double (1.97), reste comme résidu avec le sable et le tartrate de chaux.

Mais il y a d'autres impuretés qu'il retient encore opiniâtrément. Ce sont surtout : la matière colorante du raisin, des pectates, du phosphate de chaux et même du tartrate de chaux, qui a cristallisé de concert avec lui....

Pour séparer ces corps étrangers, on procède à de nouvelles cristallisations, basées sur les mêmes règles, mais après avoir eu le soin d'ajouter, cette fois, à la liqueur de la terre alumineuse ⁽²⁾. L'alumine, ici, forme non seulement avec la couleur du raisin une laque insoluble qui décolore la liqueur, mais, en se précipitant, elle englobe encore tout ce qui est en suspension et l'entraîne sous forme de lie. De cette manière, lors-

(1) Ce liquide, saturé déjà de tartre, est avantageusement employé comme dissolvant plusieurs fois de suite. Lorsqu'il devient trop visqueux ou trop impur, on en sépare économiquement l'acide tartrique sous forme de tartrate de chaux, comme il a été dit pages 17 et 18.

(2) Nous avons en France de nombreuses mines de cette alumine exempte de sable, hydratée et aussi pure que possible.

que la cristallisation du tartre se rétablit par refroidissement, elle s'opère en milieu limpide et incolore et surnage même les dépôts.

C'est pour ce motif qu'à partir de cette recristallisation le tartre qui prend corps à la surface de la cuve est mis à part sous le nom de *crème*. Ce nom lui est appliqué parce qu'il a la blancheur de la crème de lait, parce qu'il se réunit comme elle à la surface du liquide, et aussi parce qu'il représente ce qu'il y a de plus pur, de plus fin dans la cuvée. Le reste est désigné commercialement sous le nom de *cristaux*. Comme ils se déposent sur les parois inclinées et le fond de la chaudière, on comprend qu'ils retiennent une part des impuretés en suspension ; mais, à l'aide de nouvelles recristallisations, ils pourraient à leur tour être transformés en crème.

Par économie et pour gagner du temps, on a essayé cependant des procédés de purification plus rapides. Dans le nombre, le noir animal est l'agent qui a fourni les résultats les plus nets ; mais, pour cet usage, il est bon de le laver préalablement à l'eau acidulée à l'acide chlorhydrique, sans quoi, par son excès de chaux carbonatée et phosphatée, il attaquerait le bitartrate de potasse et en ferait perdre une partie ⁽¹⁾.

Voilà donc le tartre aussi blanc et aussi purifié que le demandent la plupart des industries ; il en est d'autres, toutefois, qui le réclament plus pur encore, et qui, toutes choses d'ailleurs égales, lui accordent une prime proportionnelle à sa pauvreté en tartrate de chaux.

Pour lui enlever cette impureté tenace, on peut procéder de diverses façons :

(1) Le noir animal est formé en moyenne de : carbonate de chaux 8, phosphate de chaux tribasique 75, carbone 10, sels divers 7. Son action décomposante est proportionnelle à sa finesse, à la température du liquide et à la durée de contact. Nous estimons qu'en général, ici, 1 kil. de noir décompose 2 kil. de bitartrate, qu'il transforme en tartrate de chaux insoluble retenu par le noir, et tartrate neutre de potasse qui reste dissous en eau-mère.

Un pareil inconvénient n'existerait pas avec les charbons décolorants artificiels que l'on prépare économiquement en carbonisant un mélange intime de deux parties d'argile et une partie de goudron.

A. Le procédé le plus primitif consiste à faire bouillir ce tartre calcaire dans une eau aussi pure que possible et surtout privée de sels de chaux, telle que l'eau distillée industrielle, l'eau de pluie, l'eau de neige, l'eau des torrents pyrénéens et autres. Les proportions de tartre et d'eau doivent être telles que l'eau à l'ébullition soit incapable de dissoudre la totalité du tartre; exemple : 70 à 80 parties de cristaux pour 100 parties d'eau. Dans ces conditions, le tartrate double de potasse et de chaux se dissocie en bitartrate de potasse sensiblement pur, qui vient cristalliser en crème et en tartrate de chaux ou sablon insoluble qui s'accumule dans les parties lourdes et peut être séparé mécaniquement.

Ainsi, comme preuves, prenons un échantillon de bitartrate de potasse contenant, non à l'état de mélange, mais bien à l'état de combinaison, 8 p. 100 de tartrate de chaux; faisons-le cristalliser à l'eau pure comme il vient d'être dit, et nous obtiendrons en surface *une crème* qui ne contiendra plus que 2 p. 100 à peine de tartrate calcaire, des cristaux latéraux qui garderont encore 8 p. 100 environ de sel de chaux, et enfin des *sablons* qui titreront près de 50 p. 100 de tartrate de chaux.

B. Pesons 100 grammes du *bitartrate* de potasse raffiné précédent, renfermant à l'état de combinaison 8 p. 100 de tartrate de chaux; faisons-le bouillir avec deux litres d'eau de pluie contenant 4.20 de bisulfate de potasse pur, et nous obtiendrons, à la cristallisation par les procédés ordinaires, 95 de bitartrate de potasse, qui, lorsqu'il aura été séparé par lévigation du sulfate de chaux léger interposé, ne renfermera plus que 0.50 à 0.75 p. 100 de sel de chaux (1).

Dans un autre essai, 100 de bitartrate de potasse renfermant 17 de tartrate de chaux ont fourni, après demi-heure d'ébullition dans deux litres d'eau avec 11 grammes de bisulfate de potasse, 94 de bitartrate pur ne contenant plus que 2.40 de tartrate de chaux.

(1) En traitant le bitartrate de potasse calcaire par le bioxalate de potasse en quantité proportionnelle et par la même méthode, on arrive à un résultat pareil.

C. Enfin, si l'on fait digérer pendant vingt-quatre heures, à la température de 20 ou 25 degrés et dans un récipient de bois, le tartre raffiné précédent à 8 p. 100 de tartrate de chaux, et dûment trituré, avec la moitié de son poids d'eau acidulée au $\frac{1}{8}$ d'acide chlorhydrique; si le lendemain on écoule le liquide (¹), si on lave les cristaux à l'eau froide et si on fait cristalliser une dernière fois, on obtiendra finalement un bitartrate qui ne renferme plus que des traces négligeables de sel de chaux.

Ce procédé mérite grande confiance; il n'entraîne aucune perte, mais il nécessite impérieusement la pulvérisation préalable du tartre, car l'acide chlorhydrique est inhabile à dissoudre celui qui est au centre des cristaux tartriques.

(¹) On aurait tort de perdre ce liquide et les eaux de lavage dont il est parlé à la suite, car si on les sature avec un lait de chaux, elles abandonneront de rechef tout le tartrate de chaux que le bitartrate renfermait primitivement.

DEUXIÈME PARTIE

Essais des dérivés tartriques du vin.

Après tout ce qui précède, chacun comprendra la variabilité constante qui existe dans la composition de tous les dérivés tartriques du vin, la difficulté qu'il y a à estimer leur valeur à l'aide de nos sens, et l'importance que présentent, par conséquent, les moyens chimiques qui permettent d'établir leur richesse réelle.

Les procédés mis en usage pour cela changent quelque peu avec les diverses matières premières. Lorsqu'on ne vise que leur teneur en bitartrate de potasse réel, les essais sont sensiblement les mêmes pour les lies, les cristaux d'alambic et les tartres bruts; mais nous verrons plus loin que la méthode change quand il s'agit non seulement des cendres gravelées, mais encore du tartrate de chaux et enfin des tartres raffinés.

Dans de rares circonstances (quand il s'agit, par exemple, d'établir l'identité absolue d'une marchandise, la nature des altérations subies en magasin, en route de mer, etc., etc.), on a intérêt à faire l'analyse complète du produit suspect, tartre, lie, tartrate de chaux.... Les procédés que nous allons décrire seraient, dans ce cas, insuffisants, car il y aurait lieu de doser, à côté du bitartrate de potasse et de chaux, le sulfate de chaux, la craie et les autres éléments minéraux impérissables. Comme de pareils essais sont du ressort de la chimie seule, nous n'avons pas cru devoir en parler ici.

Dosage du bitartrate de potasse, des tartres, cristaux divers et des lies.

Procédé acidimétrique direct. — C'est le plus simple et le plus répandu des procédés tartrométriques. Pour l'appliquer, on fait un échantillon moyen de 1 kilogramme environ du tartre à essayer, on le passe au moulin ou au mortier, et on en prélève

10 grammes que l'on fait bouillir dans un quart de litre d'eau pendant cinq minutes. A ce terme, on ajoute, à l'aide d'un vase jaugé (éprouvette ou burette), une solution alcaline de soude préalablement titrée (comme il sera dit page 36) jusqu'à saturation. On reconnaît que l'on est arrivé au point non pas au changement de teinte du liquide, ce qui constitue une indication très erronée, mais lorsque la liqueur bien mélangée cesse de colorer en rouge le papier bleu de tournesol. — Le volume de la liqueur sodique dépensée indique facilement la proportion de bitartrate de potasse renfermée dans les 10 grammes de tartre. On traduit toujours en centièmes.

Cette méthode ne doit être appliquée qu'avec la plus grande circonspection, car les tartres, et les lies bien plus encore, renferment toujours des acides organiques autres que l'acide tartrique qui sont susceptibles de majorer les résultats. Les principaux de ces acides sont le tannin, les acides acétique, pectique, malique... Enfin, il suffirait de mélanger au tartre des sels acides pour fausser les résultats (*voir Fraudes des tartres*).

Procédé anglais. — Sur un échantillon uniformisé et bien moulu, comme il a été dit plus haut, prélever 2 grammes de matière et l'épuiser de toutes les parties solubles par 200 grammes d'eau environ. Faire évaporer la solution au bain-marie jusqu'à réduction à 20 grammes, et la mélanger alors avec 200 centimètres cubes d'alcool fort. Laisser déposer douze heures. Séparer le précipité par filtration, et le doser à l'aide d'une solution alcaline titrée de soude, comme précédemment.

A cause des pertes inévitables de matière, cette méthode élégante donne toujours des résultats faibles, et ne peut être appliquée que par des chimistes habiles.

Au dire de divers chimistes, ce procédé n'est autre que celui que l'on désigne sous le nom impropre de *méthode de recristallisation*, et qui, après avoir eu, pendant quelques années, une certaine vogue en Amérique, est aujourd'hui complètement démodé.

Méthode allemande. — Prenez sur un échantillon uniformisé et bien pulvérisé, comme il a été recommandé ci-dessus :

Matière tartrique.....	6 grammes
Acide chlorhydrique à 1.10.	9 —
Eau	9 —

Mêlez et faites macérer une heure à froid en agitant entre-temps; ajoutez alors eau 60 grammes; filtrez, lavez le filtre avec quantité suffisante d'eau pour obtenir 100 centimètres cubes de liquide, et mélangez intimement.

Prélevez sur ce liquide 50 centimètres cubes, et ajoutez 3 grammes de carbonate de potasse en dissolution. Faites chauffer pour dégager l'acide carbonique et pour faire précipiter le tartrate de chaux cristallin.

Par le filtre, séparez ce tartrate de chaux, lavez-le à l'eau, séchez et pesez. Dans le liquide évaporé au bain-marie à 10°, ajoutez 2^{cc}5 d'acide acétique glacial, agitez vivement et mêlez avec alcool à 95° 100 centimètres cubes environ.

Laissez déposer douze heures, décantez, filtrez, lavez le dépôt à l'alcool, jetez le filtre et son contenu dans 50 parties d'eau bouillante, colorez avec la teinture sensible de tournesol, et dosez le bitartrate par la liqueur sodique normale, comme précédemment.

En dépit de ses nombreux partisans, la méthode allemande ne nous paraît devoir être appliquée qu'avec la plus grande circonspection.

Nous approuvons hautement l'emploi, recommandé par son auteur, de l'acide chlorhydrique peu dilué *à froid* pour dissoudre tout l'élément tartrique sans toucher aux matières pectiques et colorantes. Les proportions indiquées sont bien suffisantes pour cela, puisqu'un mélange de bitartrate de potasse et de tartrate de chaux à parties égales est dissous après demi-heure dans une liqueur chlorhydrique renfermant de ce mélange tartrique 5 parties, acide chlorhydrique 5 parties, eau 10 parties; et puisque aussi le bitartrate de potasse pur s'y dissout encore, dans les mêmes proportions, en moins d'une heure.

Mais ce que nous blâmons très énergiquement, c'est l'emploi d'une quantité fixe de carbonate de potasse, même chimiquement pur; c'est aussi la filtration hâtive de la liqueur, qui expose l'opérateur à commettre des erreurs *considérables*.

Après un peu de réflexion, ne comprend-on pas, en effet, que, selon que la matière première renferme de la craie, de l'alumine, du phosphate de chaux et des proportions variables de tartrates calcaire et potassique,... le degré acidimétrique de la solution sera changé, et que, pour obtenir sa saturation, le poids fixé de carbonate de potasse sera ou trop grand ou trop petit?

S'il est trop grand, ce qui est l'exception, une partie du tartrate de chaux sera décomposée à l'ébullition, tous les sels de chaux solubles reparaitront sous forme de carbonate calcaire, sauf les phosphates terreux et l'alumine, qui seront reprécipités en nature.

Si le poids fixé de carbonate de potasse est trop petit, ce qui est la règle générale, une partie seulement du tartrate de chaux sera précipitée; mais elle sera suivie dans son insolubilisation par une quantité de bitartrate de potasse proportionnelle au degré d'acidité persistant de la liqueur: de telle sorte que ce que l'on recueillera sous le nom de tartrate de chaux sera infailliblement un mélange de deux tartrates dans lequel celui de potasse dominera (¹).

Si, au contraire, comme nous l'estimons indispensable, on verse assez de carbonate de potasse pour saturer exactement la liqueur, la séparation des deux tartrates s'effectue bien, pourvu que l'on attende douze heures. Comme preuves, filtrons moitié de la liqueur encore bouillante, l'autre moitié refroidie depuis une heure, et nous constaterons qu'une part plus ou moins grande du tartrate de chaux retenu en dissolution cristallisera ultérieurement.

(¹) Il est facile, avec des mélanges synthétiques, de s'en assurer. Il est facile aussi de contrôler avec la liqueur sodique que ce que l'on dénomme, dans ces conditions, tartrate de chaux, possède un degré acidimétrique élevé et est bien de la crème de tartre.

En résumé, à l'aide de mélanges synthétiques, nous avons pu nous convaincre que le procédé ci-dessus décrit était applicable à un mélange de tartrate de chaux et de bitartrate de potasse, ou à l'un des deux tartrates isolés, mais à la condition absolue : 1° de saturer les liqueurs *bouillantes*; 2° de ne filtrer qu'après douze heures de refroidissement; 3° de ne considérer comme tartrate de chaux que ce qui est jaune, cristallin et lourd; 4° de ne sécher ce tartrate calcaire qu'avec les précautions indiquées plus bas, au dosage spécial de ce sel.

L'alinéa relatif au bitartrate de potasse est exact, mais en tenant compte de nos recommandations précédentes. Enfin, on n'oubliera pas que, comme il faut douze heures encore pour la séparation de ce bitartrate de potasse, le dosage actuel réclamera deux grandes journées pour être mené à bonne fin.

Procédé de la cristallisation, dit aussi de la casserole. — Malgré les méthodes précédentes et beaucoup d'autres qui leur ressemblent, on en revient toujours et partout, après quelque temps d'engouement, au procédé le plus simple et le plus ancien, c'est-à-dire à l'essai dit *de la casserole*. Ce retour périodique et fatal à la vieille méthode ne manque pas assurément de logique, car elle seule permet au fabricant de prévoir en petit tous les résultats qu'il est susceptible d'obtenir en grand. C'est là, à notre avis, l'*idéal des essais industriels*.

Pour pratiquer cet essai, on prélève exactement 50 grammes de matière tartrique sur un échantillon moyen bien uniformisé par mouture ou pulvérisation; on le délaie dans 1,200 grammes d'eau (1), on fait bouillir dans une bassine profonde et peu évasée, selon la qualité de la matière, de six à neuf minutes (2), puis on décante bouillant dans une terrine vernissée (3) ou une

(1) Si la matière est trop impure, il y a avantage à faire le traitement en deux fois, comme le pratique, du reste, l'industriel en grand; soit une fois avec 900 grammes d'eau et une seconde avec 300 grammes, mais en réunissant ultérieurement les deux liqueurs.

(2) Six à sept minutes d'ébullition à peine sensible pour les tartres et les lies. Neuf minutes d'ébullition très vive pour les cristaux d'alambic.

(3) Les récipients en terre, grès ou faïence sont préférables à ceux en métal,

casserole de même nature, en arrêtant les grosses impuretés avec une passoire; enfin, on abandonne au refroidissement pendant douze heures ⁽¹⁾. A ce moment, le liquide s'est réduit par évaporation à 950 centimètres cubes, ou près d'un litre; on décante la liqueur, après quoi l'on sépare les cristaux de leurs impuretés par lévigation, comme nous l'avons détaillé page 23. On mesure les eaux-mères ainsi recueillies, et on parfait leur volume de un litre à l'aide d'un peu d'eau pure, *qui sert à rincer finalement les cristaux*; on les sèche et on les pèse ⁽²⁾.

Comme le sable et le tartrate de chaux sont restés insolubles dans la première bassine, le bitartrate sec recueilli, multiplié par $2 + 10$, donnera le rendement en cristaux.

Exemple : si 50 grammes de tartre brut fournissent 36 grammes de cristaux secs, le rendement deviendra $(36 \times 2 + 10) = 82$.

Il faut convenir, toutefois, que ce procédé classique possède deux défauts qui ont longtemps gêné les transactions sur la matière. Le premier réside dans la difficulté de bien apprécier la proportion de bitartrate de potasse qui reste dans les eaux-mères; et le second, dans la détermination de la richesse des cristaux.

Il y a cependant des moyens assez simples de résoudre ces difficultés. Tant que les raffineurs de tartre n'ont eu affaire qu'à des vendeurs illettrés, ils ont essayé de les convaincre que la proportion de matière utile restée dans les eaux-mères était négligeable. Mais lorsque, pour des causes variables, les produits tartriques sont devenus rares et chers, les mêmes vendeurs se sont ravisés; ils ont invoqué le concours des

parce qu'ils sont mauvais conducteurs du calorique et conservent la liqueur plus longtemps chaude au bénéfice de la grosseur des cristaux.

D'après M. Laval, plus une terrine est vieille et plus elle favorise la cristallisation. Le bitartrate qui s'insinue dans les craquelures paraît amorcer la formation des cristaux et s'opposer à la sursaturation des liqueurs.

⁽¹⁾ Certains essayeurs attendent vingt-quatre heures; mais, à moins que la saison ne soit très chaude, les différences dans les rendements sont assez faibles pour devenir négligeables.

⁽²⁾ Quelques praticiens dessèchent les cristaux dans la terrine elle-même, D'autres les placent sur des assiettes en faïence non vernissée très poreuse qui happe à la langue, comme la terre de pipe; la dessiccation, dans ce dernier cas, est très rapide, même à l'air libre.

chimistes et ils ont appris alors que la perte qu'entraînait la dissolution des eaux-mères était variable avec la température ambiante, et que, partant, elle était plus considérable en été qu'en hiver. En présence de ces incertitudes, on a pris une moyenne; et il est devenu d'usage de fixer à 5 grammes la quantité de bitartrate de potasse qui reste en dissolution dans un litre d'eau (1). Voilà pourquoi, dans l'exemple précédent, où nous avons opéré sur 50 grammes et *un litre d'eau*, nous avons ajouté la constante 10 (ou 2×5) pour établir le rendement en centièmes des cristaux.

La fixité de ce nombre de 10 p. 100 est fort légitime, lorsque la cristallisation s'est opérée dans le volume d'*un litre de liquide* et dans une pièce dont la température s'est maintenue entre 14 et 18°; mais si le thermomètre montre que, vers la fin de l'opération surtout, elle est restée quelque temps au-dessus ou au-dessous, le titrage peut en subir des écarts d'autant plus notables que l'erreur est toujours ici multipliée par deux.

Si l'on songe, en outre, que ces analyses s'appliquent le plus souvent à de très gros lots de matière première, on comprendra le préjudice qui peut en résulter pour l'une des parties en cause.

Chacun, au surplus, pourra en calculer la valeur à l'aide du tableau ci-dessous.

Un litre d'eau retient en dissolution les poids suivants de bitartrate de potasse pur : .

TEMPÉRATURE		D'APRÈS CHANCEL	D'APRÈS LAVAL	D'APRÈS ALLIART (2).
0°	Grammes..	2.44	?	3.20
5	— ..	3.00	3.95	3.60
10	— ..	3.70	4.45	4.00

(1) Malgré toutes leurs réclamations, les raffineurs doivent bien à leurs vendeurs la part de bitartrate qui manque à l'essai et dont ils profitent intégralement; car les eaux-mères de leurs cuves, qu'ils font servir bien des fois, ne les retiennent qu'une seule fois et même passagèrement. Ne savent-ils pas, en effet, leur enlever tout leur acide tartrique à l'aide de la chaux, lorsqu'elles deviennent impropres à leur service?

(2) Comme ces nombres ont été plusieurs fois contrôlés, ce sont ceux que l'on adopte généralement.

TEMPÉRATURE		D'APRÈS CHANCEL	D'APRÈS LAVAL	D'APRÈS ALLUART
15°	Grammes..	4.53	5.00	4.85
20	— ..	5.53	5.75	5.70
25	— ..	6.70	?	7.35
30	— ..	8.05	?	9.00
35	— ..	9.60	?	11.05
40	— ..	11.30	?	13.10

Avec ces tableaux, on s'explique comment, lorsqu'on opère en eau neuve, le soir, pour effectuer les pesées le lendemain matin, on arrive quelquefois, avec les tartres riches, à un rendement ridiculement supérieur à 100 p. 100. Ces anomalies, en effet, se produisent surtout l'hiver et aux époques où le refroidissement nocturne devient graduellement excessif pour changer brusquement dès l'arrivée du jour; et comme, dans les conditions ordinaires et pour des variations égales de température, le tartre a plus de tendance à se déposer par le froid qu'à se redissoudre par la chaleur, on comprend très bien que si, dans le courant de la nuit, le thermomètre s'est abaissé de 5 à 10° pour revenir à 16° dans la matinée, au moment des lavages, on obtienne à la pesée un rendement exagéré de plus de trois centièmes.

L'erreur serait plus considérable encore si le volume primitif d'un litre du liquide du cristalliseur s'était trop réduit *par évaporation*. En voici la preuve :

Comme exemple de calcul de rendement, nous avons supposé (p. 32) un tartre ayant fourni 36 de cristaux et donnant finalement un rendement *en cristaux* égal à $36 \times 2 + 10 = 82$.

Mais si, toutes choses d'ailleurs égales, nous avons opéré, à côté, une semblable cristallisation, non plus dans un litre de liquide final invariable, mais dans ce même dissolvant réduit à deux tiers de litre, il est évident qu'il serait resté moins de tartre dans les eaux-mères et qu'il en aurait cristallisé une plus forte proportion. Dans ces conditions, ce ne seraient plus 36 grammes de cristaux qui apparaîtraient, mais $36 + 1.66 = 37.66$, et ce ne seraient plus 5 grammes qui resteraient en dissolution, mais $5 - 1.66 = 3.34$.

Si nous tenons compte du changement de volume du dissolvant, le résultat restera le même, puisque

$$\begin{array}{r} 37.66 \times 2 = 75.32 \\ 3.34 \times 2 = 6.68 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{r} 37.66 \\ 3.34 \end{array}} \right\} \text{Total : } 82.00$$

Mais il n'en sera plus de même si nous adoptons, au contraire, la constante de 10 p. 100.

En effet, $37.66 \times 2 = 75.32 + 10 = 85.32$; soit une erreur de 3.32 p. 100 en sus des écarts attribuables à la température.

La nécessité d'opérer toujours dans un litre final de cristallisation ou de tenir compte du volume du dissolvant s'impose donc absolument, plus encore que le besoin de tenir compte de l'influence de la température.

Dans le but d'éviter ces causes d'erreur, certains opérateurs, imitant encore en cela les habitudes des raffineurs, remplacent dans la casserole le litre d'eau neuve par autant d'eau saturée à froid de bitartrate de potasse, ou mieux par l'eau-mère d'une cristallisation antérieure. Ils évitent, de cette façon, l'addition problématique des 10 p. 100 en question et se croient à l'abri de tout mécompte. Le fait serait bien juste si la température de leur laboratoire restait invariable, tandis que leur confiance devient trompeuse si, dans l'intervalle, la chaleur ambiante a sensiblement varié dans un sens ou dans l'autre.

Pour en être convaincu, il suffit de préparer à l'avance trois litres de la même eau-mère; de faire servir le premier A à un essai de cristallisation à la casserole ⁽¹⁾, de mettre dans un bocal à la surface du deuxième B une passoire renfermant 5 grammes de bitartrate de potasse en grains fins et de laisser enfin le troisième C en observation, dans un bocal pareil, comme témoin. Si, dans la période d'attente réglementaire, la température s'est élevée, les 5 grammes de bitartrate de B auront diminué d'un poids à peu près égal à celui que A aura perdu. Si, au contraire, la température, pendant le même laps

(1) Mais à la condition de remplacer exactement l'eau vaporisée par un égal volume d'eau distillée, de façon à ce que la cristallisation se fasse exactement dans un litre d'eau.

de temps, s'est abaissée, les 5 grammes de la passoire n'auront pas varié, mais les deux solutions B et C auront laissé cristalliser un poids de bitartrate égal à celui que le rendement A aura indûment gagné.

Dans tous les cas, il est établi que les cristaux retirés de la casserole ne constituent jamais du bitartrate de potasse pur ⁽¹⁾; bien mieux, que leur richesse est des plus variables ⁽²⁾, et que si, dans quelques cas, un courtier expérimenté peut l'estimer à l'œil sans erreur bien notable, ce serait s'exposer aux plus grands mécomptes que d'en rester à cette seule appréciation. Un essai chimique devient donc, à ce moment, absolument indispensable. Il sert à établir la richesse des cristaux en bitartrate de potasse, leur titre réel. On y procède généralement à l'aide d'un simple examen acidimétrique, appelé encore *essai sodique*, ce qui est bien suffisant, du moins lorsqu'il s'agit, comme ici, d'un produit purifié par cristallisation.

Pour faire ce dernier dosage, on se sert d'une liqueur alcaline faible, que l'on prépare le plus souvent en mélangeant 6 grammes environ de soude en plaques ou 20 grammes de soude liquide ⁽³⁾ avec un litre d'eau distillée. Mais cette liqueur titrante a besoin d'être titrée elle-même exactement. A cet effet, on prend 1 gramme de bitartrate de potasse chimiquement pur ⁽⁴⁾, on le fait dissoudre dans 50 grammes d'eau distillée bouillante, on colore avec quelques gouttes de teinture de tournesol (ou de phthaléine), et on ajoute de la liqueur sodique jusqu'à virement permanent de la couleur. La dépense de

(1) Nous avons déjà dit, page 23, quelle est la nature de ces impuretés.

(2) Ainsi on trouve quelquefois des cristaux en apparence assez purs qui renferment 30 et 40 p. 100 d'impuretés.

(3) Nommée aussi lessive de soude ou des savonniers.

(4) Pour obtenir ce sel type, il n'y a qu'à calciner dans une cuillère de fer un échantillon de tartre raffiné très riche; à reprendre le résidu par l'eau distillée froide et à filtrer. Si la liqueur est bien incolore, on la sature avec une solution d'acide tartrique pur jusqu'à cessation de mousse et apparition de précipité persistant. Puis on ajoute, d'un seul trait, autant de solution d'acide tartrique qu'on en a versé jusque-là. On laisse déposer le précipité, on le lave à l'eau pure et on le dessèche à 100°. C'est du bitartrate de potasse pur. Son poids égale celui du produit calciné.

liqueur alcaline correspond bien ainsi à 1 gramme de bitartrate de potasse pur ou à 0.798 d'acide tartrique total ⁽¹⁾.

Eh bien! supposons que, pour effectuer la saturation de ce gramme de bitartrate de potasse pur, cette dépense ait été ici de 25 centimètres cubes de liqueur sodique. C'est là son titre. On l'inscrit aussitôt sur le flacon, car on n'aura plus désormais à le déterminer de nouveau, du moins de quelques mois.

Pour titrer maintenant les cristaux desséchés sortis de la casserole, on en prélève 1 gramme sur la masse uniformisée par broyage au mortier, et on procède comme avec le produit pur précédent.

Si, pour saturer cette nouvelle prise d'essai, on n'a eu à dépenser que 18^{cs}5 de liqueur sodique, on établira le calcul suivant :

$$\frac{25}{18.5} \cdot \frac{100}{x}, \quad \text{d'où} \quad x = \frac{18.5 \times 100}{25} = 74.$$

Ce résultat signifie que les cristaux à titrer ne contiennent que 74 p. 100 de bitartrate de potasse pur ou marquent degrés 74.

Pareillement, pour calculer l'acide tartrique total du bitartrate, on écrira :

$$\frac{25}{18.50} : \frac{79.80}{x}, \quad \text{d'où} \quad x = \frac{79.80 \times 18.50}{25} = 59.05,$$

ce qui veut dire que les cristaux à titrer renferment 59.05 p. 100 d'acide tartrique total.

On peut aussi, dans tous les cas, calculer la proportion d'acide tartrique total en multipliant par le coefficient fixe 0.798 ⁽²⁾ le poids de bitartrate de potasse pur ou le degré du tartre. Ainsi dans l'exemple ci-dessus :

$$74 \times 0.798 = 59.05 \text{ d'acide tartrique total.}$$

(1) La liqueur sodique n'agit que sur l'acide tartrique *libre*, c'est-à-dire sur la moitié seulement de celui qui existe dans le bitartrate.

(2) On a pris ici ce nombre parce que 100 parties de bitartrate de potasse renferment 79.79 d'acide tartrique. En pratique, on adopte 79.80.

Nota. — Il faut bien remarquer que, dans l'essai ainsi pratiqué, on oublie la proportion d'acide tartrique que renferme le tartrate de chaux mélangé au tartre et qui est resté insoluble avec le sable. Pendant de longues années on n'en a pas tenu compte, ce qui constituait une perte pour le vendeur. On s'en fera une idée en consultant les tableaux que nous avons inscrits page 22, note 1, et page 16, et en songeant que chaque degré de tartrate de chaux représente plus d'un demi-degré d'acide tartrique ($1 = 0.575$). Cependant, à notre avis, il n'y aurait lieu de faire figurer le tartrate de chaux dans les analyses que lorsque sa proportion dépasse 2 p. 100.

Nous verrons plus bas comment on dose séparément ce tartrate de chaux.

Essai à l'acidité totale.

Sous ce titre ambigu, on se propose de doser, à l'état de tartrate de chaux, *tout l'acide tartrique* qui existe dans un dérivé tartrique du vin, tartre, lie, etc., sous forme de bitartrate de potasse ou de tartrate de chaux. Cet essai intéresse particulièrement les fabricants d'acide tartrique, et s'applique presque toujours à de basses matières.

On peut pratiquer cet essai de deux façons : 1^o en convertissant tout l'acide tartrique à l'état de tartrate de chaux ; 2^o en transformant tout ce même acide tartrique à l'état de bitartrate de potasse.

1^{er} Procédé. — Dosage de l'acide tartrique total à l'état de tartrate de chaux.

Pour le mettre en œuvre, on prélève 50 grammes de produit sur un échantillon bien uniformisé par mouture ou pulvérisation, et on les met à macérer à froid avec 50 grammes d'acide chlorhydrique pur commercial et 100 grammes d'eau pendant une heure. Au bout de ce temps, on ajoute 150 grammes d'eau en plus, on agite, on laisse reposer, on décante sur un filtre, et on lave le résidu et le filtre avec assez d'eau pour

parfaire 500 centimètres cubes ou un demi-litre. On a ainsi en dissolution l'acide tartrique total.

On prélève de ce liquide 100 centimètres cubes, *représentant 10 grammes* de matière, et on les place dans une capsule au bain-marie. Dès que la température approche de 100°, on sature avec de la bouillie de craie, et lorsque les cristaux de tartrate de chaux commencent à se déposer, on achève lentement la saturation avec une solution d'ammoniaque étendue au cinquième. La liqueur devra être rigoureusement neutre. Au bout de douze heures, le liquide surnageant est décanté, et le tartrate de chaux, lavé par décantation à l'eau pure, est recueilli sur un filtre, essoré et séché à 60° au plus.

Le poids net de ce tartrate de chaux, multiplié par 0.5769, indiquera le quantum d'acide tartrique total qui existait dans les 10 grammes mis finalement en expérience. Ce poids, multiplié par 10, marquera la proportion d'acide tartrique total en centièmes, ou ce que l'on nomme le *degré d'acidité totale*.

2° *Procédé*. — Dosage de l'acide tartrique total à l'état de bitartrate de potasse.

Procédé Goldemberg et Giromond. — Prenez 3 grammes exactement de l'échantillon réduit en poudre très fine. Pesez, d'autre part, 2 grammes 1/2 de carbonate de potasse à 98 ou 99 p. 100. Mêlez les deux substances et faites-les bouillir ⁽¹⁾ dans une capsule, avec 40 grammes d'eau distillée, pendant vingt minutes, en remplaçant entre-temps l'eau évaporée. A ce terme, laissez refroidir et versez le tout dans un ballon de 100 centimètres cubes; complétez le volume de 100 centimètres cubes avec de l'eau distillée. Agitez vivement. Filtrez sur un filtre sans plis et rapide 50 centimètres cubes de ce liquide. Évaporez au bain-marie jusqu'à 5 centimètres cubes; laissez refroidir, et ajoutez alors sur le contenu de la capsule 2 centimètres cubes d'acide acétique *cristallisable*. Agitez vivement

(1) La température du bain-marie bouillant est suffisante, mais elle doit être soutenue pendant demi-heure.

et détruisez les grumeaux qui ont pu se former. Au bout de dix minutes environ, délayez minutieusement avec 100 centimètres cubes d'alcool à 95°. Laissez en contact deux ou trois heures, en assurant le mélange de temps en temps par agitation, et filtrez alors sur un filtre sans plis. Lavez le précipité avec l'alcool fort (95°) jusqu'à ce que quelques gouttes de cet alcool, diluées avec de l'eau distillée, ne rougissent plus le tournesol. Laissez évaporer l'alcool qui mouille le filtre et titrez avec la liqueur normale de soude.

A la suite de diverses applications que nous avons faites de cette méthode pour analyser des mélanges synthétiques de bitartrate de potasse pur et de tartrate de chaux pur à parties égales, il nous a paru qu'elle était faible de 0.50 à 1.50 p. 100.

Nous avons trouvé qu'elle fournissait, au contraire, des résultats beaucoup trop forts lorsque la matière tartrique contenait du malate de chaux. Le cas est assez commun dans certains tartrates de chaux provenant de vendanges ou vinasses mal mûries des Charentes, de la Vendée, du Poitou et autres régions du centre français, que l'on a traitées par un trop grand excès de chaux. C'est ainsi que dans un essai synthétique où nous avons uni 50 de bitartrate de potasse pur avec autant de malate de chaux, l'alcool a précipité un sel acide dans lequel la liqueur sodique a accusé non plus 50 p. 100 de bitartrate de potasse, mais 69 p. 100.

Une pareille erreur ne se serait pas manifestée à la précipitation directe du tartrate de chaux après dissolution du produit brut dans l'acide chlorhydrique. (Voir mode d'essai précédent.)

Essai des cendres gravelées.

Lorsqu'on destine les lies ou les tartres bruts à la préparation des cendres gravelées ⁽¹⁾, on établit ainsi leur valeur :

(1) Lorsque les lies ou les tartres bruts renferment une proportion notable de tartrate de chaux, qui serait absolument perdue pour les cendres gravelées, on peut l'enlever en faisant digérer ces lies dans de l'eau aiguisée au $\frac{1}{10}$ d'acide azotique. Au bout de vingt-quatre heures on met à la presse et on obtient : 1° un

Sur un échantillon uniformément prélevé et desséché à l'air libre, on prend 100 grammes de matière et on l'incinère progressivement avec un brûleur, ou mieux à la moufle, dans une capsule de porcelaine, d'argent, de fer ou de nickel ⁽¹⁾. Dès que toute trace charbonneuse a été consumée, on pèse les cendres. Cela fait, on épuise ce résidu par l'eau bouillante jusqu'à concurrence de 100 à 200 centimètres cubes. On colore au tournesol, ou mieux encore on ajoute deux ou trois gouttes de phtaléine, et on détermine sur 10 ou 20 centimètres cubes la quantité d'acide sulfurique normal nécessaire pour amener un changement de coloration permanent. A l'aide d'un calcul très simple on aura le titre correspondant en carbonate de potasse ⁽²⁾.

Les cendres gravelées sont surtout recherchées par certaines industries à cause de l'absence de tout autre alcali que la potasse; mais comme elles sont souvent fraudées avec du carbonate de soude desséché, on contrôlera facilement la substitution à l'aide du procédé suivant :

D'une part, on fait une solution concentrée d'acide tartrique (100 d'acide et 100 d'eau). On laisse refroidir et on en remplit une burette.

D'autre part, on prend 100 centimètres cubes de liqueur alcaline filtrée, obtenue, comme il a été dit, avec 10 à 20 grammes de cendres gravelées suspectes; on ajoute de la phtaléine ou du tournesol.

Puis on verse la liqueur tartrique dans la solution bouillante de cendres jusqu'à excès d'acidité; on note le volume de liqueur acide dépensée; puis, d'un seul coup, on en ajoute un volume pareil dans la liqueur potassique neutralisée. On mélange et on attend douze heures.

liquide qui, par saturation à la chaux, déposera tout le tartrate de chaux en nature, et 2^e un tourteau qui, après dessiccation, brûlera avec beaucoup plus d'activité que s'il n'avait pas été ainsi purifié.

(1) Il faut éviter ici l'emploi de capsules de platine que les sulfures et le carbonate de potasse noircissent et percent même quelquefois.

(2) 49 d'acide sulfurique normal, SHO^4 , correspondent à 69.14 de carbonate de potasse pur. En pratique. on se sert d'acide normal au $\frac{1}{10}$.

Dans le premier temps d'opération, il s'est fait du tartrate neutre de potasse soluble (et aussi du tartrate neutre de soude soluble, s'il existait frauduleusement de la soude dans le mélange). Dans le deuxième temps, ces tartrates neutres ont été convertis en *bitartrates*. Or, sous cette dernière forme chimique, la potasse est insoluble et la soude soluble; de telle sorte que si, au bout du temps indiqué, on décante le liquide, on essore les cristaux, on les dessèche et on les pèse, on pourra, du poids obtenu, indiquer si les cendres gravelées étaient pures ou fraudées.

100 de bitartrate de potasse correspondent à 36.7 de carbonate de potasse pur.

Titrage du tartrate de chaux.

Considérations générales de cet essai. — Le titrage du tartrate de chaux est resté pendant fort longtemps un essai d'importance médiocre; mais, depuis peu d'années, il a pris rapidement un intérêt particulier que l'on peut attribuer à deux causes déjà énumérées : la première tient à ce que l'industrie a adopté cette forme chimique pour séparer l'acide tartrique des déchets vinaïres de basse qualité que l'on perdait autrefois, et la seconde à ce que les négociants tartriers ont appris que, pour convertir facilement en bitartrate de potasse celui qui existe naturellement dans les lies et tartres bruts, il suffit de l'associer à une quantité proportionnelle de bisulfate de potasse.

Quand ce tartrate de chaux ou sablon n'est mélangé qu'à des tartres riches, sa séparation du bitartrate de potasse est relativement facile à l'aide de l'eau bouillante seule, ou mieux légèrement alcalinisée. Mais la difficulté devient grande lorsqu'il existe dans les tartres à bas titre, et elle s'accroît encore lorsqu'il est mélangé avec les lies naturelles ou avec les boues que l'on produit lorsqu'on précipite, par la chaux, l'acide tartrique des vinasses ou des infusions de marcs de vendange. Aussi les négociants intéressés prétendent-ils que, de tous les dérivés

du vin, le tartrate de chaux est celui qui provoque le plus les désaccords dans les titrages des chimistes.

Les personnes compétentes en chimie vinicole s'expliqueront facilement la cause de ces difficultés ; elles la trouveront dans la nature complexe des impuretés qui partagent le sort du tartrate de chaux et dans la similitude d'allures qu'elles affectent vis-à-vis des dissolvants chimiques. Les principaux de ces corps étrangers sont, en effet : le sulfate de chaux ou plâtre, les phosphates de chaux et de magnésie, l'alumine, la silice, l'oxyde de fer, chacun plus ou moins uni, sous forme de laque, avec les matières colorantes du vin. Enfin, n'ayons garde d'oublier le malate de chaux qui se précipite tardivement dans ce mélange, lorsqu'on traite par la chaux les vinasses des distilleries d'eaux-de-vie ou les infusions de marc de vendange mal mûrie (1).

Quel que soit le procédé de titrage du tartrate de chaux adopté, nous allons donc avoir à déterminer :

1° Quelle est la quantité d'acide nécessaire pour dissoudre les parties utiles ;

2° Quel est le temps nécessaire à leur précipitation complète ;

3° A quelle température doit être desséché le tartrate de chaux précipité ;

4° De quelle importance est la perte provoquée par chaque précipitant.

Pour faire ces études, nous avons commencé par préparer du tartrate de chaux pur de synthèse, en précipitant à chaud une dissolution de tartrate neutre d'ammoniaque par du chlorure de calcium. Le sel lavé et essoré a été desséché dans un courant d'air froid.

1. Quantité d'acide à employer. — Lorsqu'on projette 100 grammes de ce tartrate de chaux dans un mélange de 100 grammes d'acide chlorhydrique (à 1150 D ou 19° B⁶) et de 200 grammes d'eau, on constate que la dissolution a lieu

(1) Ceci est assez commun dans le Gers, les Charentes et autres pays où l'on brûle spécialement des vins verts, c'est-à-dire provenant de raisins mal mûris.

dans moins de cinq minutes à la température ordinaire. Or, quoique de toutes les substances énumérées plus haut ce soit une des moins solubles dans les acides, on peut être certain qu'en traitant le poids d'échantillon indiqué par une égale quantité d'acide chlorhydrique on entraînera tout le produit tartrique utile (1). Il y a donc lieu de ne pas dépasser cette dose, mais de l'employer tout entière. On en comprendra l'importance à la lecture du quatrième alinéa.

II. *Temps nécessaire à la précipitation.* — Voici comment nous avons étudié cette deuxième période opératoire : Dès que le tartrate de chaux précédent a été dissous, nous avons décanté le liquide dans une carafe dont nous avons complété le volume de 1 litre avec de l'eau distillée, et on a mélangé le tout. Puis, à l'aide d'une pipette de 100 centimètres cubes, nous avons divisé ce liquide dans dix capsules, nous avons coloré au tournesol, nous avons porté le liquide sur un bain-marie à 100° et nous l'avons alors exactement saturé sans agitation : 1° par une dilution d'ammoniaque au $\frac{1}{5}$; 2° par une dilution de lessive de soude au $\frac{1}{5}$; 3° par une bouillie de craie en poudre impalpable ; 4° par une dissolution de carbonate de potasse pur à 40 p. 100.

Avec l'ammoniaque, la saturation a lieu dans douze minutes, et le tartrate de chaux est en gros cristaux magnifiques ;

Avec la soude, la saturation est lente ; elle réclame vingt minutes ; la cristallisation est nette, mais plus menue que précédemment ;

Avec la craie, la saturation est pareille comme durée à la précédente ; elle est incertaine à la limite, et les cristaux sont grenus et petits ;

Avec le carbonate de potasse, les résultats, comme durée et aspect, sont intermédiaires entre les deux précédents.

(1) Si la matière première renfermait autant de bitartrate de potasse que de tartrate de chaux, la dissolution aurait lieu dans le même acide dilué dans demi-heure.

Dans tous les cas, en consacrant une série des capsules à l'étude de la durée de la cristallisation, il est facile de voir qu'elle n'est complète qu'après vingt-quatre heures de refroidissement, mais que le poids des cristaux qui se forment après la douzième heure est négligeable.

III. *A quelle température doit être desséché le tartrate de chaux?* — D'après certains auteurs, le tartrate de chaux peut être chauffé à 100 et 110° (1) sans perdre de son eau de cristallisation. Nos expériences, cependant, ne nous permettent pas de partager cet avis. Prenons, en effet, divers échantillons de tartrate de chaux de synthèse purs (2) desséchés à l'air libre, et plaçons les uns sous une cloche à acide sulfurique et les autres dans une étuve à courant d'air à 50°, et nous trouverons qu'ils n'abandonnent, dans les deux cas, que 0.50 p. 100 d'humidité. Mais si nous élevons la température, la déshydratation du produit s'accroît aussitôt. Entre 80° et 90°, la perte d'eau de cristallisation atteint déjà 7 p. 100; à 95°, elle est de 7.50 p. 100; à 100°, elle arrive lentement à 9 p. 100; enfin à 110°, qui est la température de prédilection de quelques chimistes, elle touche à 13 et 14 p. 100. Aussi, dans les dosages, est-il absolument indispensable de ne pas dessécher les tartrates de chaux au-dessus de 50°, sous peine de *diminuer considérablement les rendements vrais*.

Nous pensons que c'est là une des origines des désaccords analytiques dont nous parlons plus haut.

IV. *La quantité de tartrate de chaux retenue par les eaux-mères varie-t-elle avec les divers précipitants?* — Cette quantité pourrait être influencée non seulement par la nature du précipitant, ou plutôt par la nature du sel formé en liqueur, tel que chlorure d'ammonium, de sodium, de calcium, de

(1) Voir entre autres, *Dict. de Wurtz*, art. *Tartrate de calcium*, p. 213 et aussi p. 232 et 235.

(2) Fournissant exactement par calcination la quantité théorique de 38.46 p. 100 de carbonate calcaire.

potassium, mais encore, comme l'expérience nous l'a appris, par la proportion de ces sels et leur degré de concentration.

Voilà pourquoi, dès le début, nous nous sommes évertué à ne mettre en œuvre qu'une quantité constante d'acide chlorhydrique, et à ne produire que le même volume de dissolution, ce qui uniformise l'influence des proportions de sels, de la concentration des liqueurs, et nous permet d'appliquer toute notre attention à la nature du précipitant.

Pour juger ce point-là, les échantillons de tartrate de chaux, précipités comme nous l'avons dit plus haut, ont été recueillis isolément, au bout de vingt-quatre heures, dans des filtres tarés; on les a arrosés avec un peu d'eau distillée pour les laver et compléter le volume de 100 centimètres cubes, puis on les a séchés à 50°. A ce terme, nous avons noté que, dans les conditions énoncées, il restait en dissolution (1) :

1° Dans la liqueur neutre précipitée par l'ammoniaque, 0.20 de tartrate de chaux;

2° Dans la liqueur neutre précipitée par la soude, 0.25 de tartrate de chaux;

3° Dans la liqueur neutre précipitée par le carbonate de potasse, 0.15 de tartrate de chaux.

Et cependant, si on pèse les précipités obtenus parallèlement avec la même liqueur, recueillis en filtres semblables et desséchés dans la même étuve à 50°, on trouve que :

Le tartrate de chaux provenant de la liqueur ammoniacale a perdu 2.0 p. 100;

Le tartrate de chaux provenant de la liqueur sodique a perdu 2.5 p. 100;

Le tartrate de chaux provenant de la liqueur potassique a perdu 3.7 p. 100;

Le tartrate de chaux provenant de la liqueur calcaire a perdu de 0.0 à 6.0 p. 100.

Ceci nous paraît tenir à ce que, au moment même de la

(1) Le coefficient de solubilité du tartrate de chaux pur dans l'eau distillée à 15° égale 0.026 pour 100 centimètres cubes.

neutralisation de la liqueur, une partie du tartrate de chaux précipité est décomposée par l'alcali, et qu'il se forme un peu de tartrate de potasse qui reste en dissolution.

Quant aux écarts trouvés avec la craie, *a priori* surprenants, ils s'expliquent cependant très bien.

Lorsque, en effet, on traite la dissolution chlorhydrique de tartrate de chaux par la craie, la saturation se fait d'abord avec une très vive et très grande effervescence; puis la réaction se calme et le tartrate calcaire se précipite. Mais, dans cette insolubilisation, chaque grain de craie, quelle que soit sa finesse, devient le noyau d'un cristal de tartrate de chaux échappé ainsi à l'action de l'acidité du liquide, et vient majorer le rendement. Le moment de la saturation est lui-même, en outre, difficile à suivre, et l'on est entraîné à exagérer la dose de craie. Aussi le tartrate de chaux, séparé de cette façon, contient-il *toujours* un excès de craie, qui, lorsqu'on le redissout dans l'acide chlorhydrique, se manifeste par une effervescence immédiatement saisissable et persistante jusqu'à la redissolution du dernier cristal. En conséquence, la craie doit être réputée, ici, inconstante dans son action, et délaissée au profit de la soude ou mieux de l'ammoniaque.

Description du procédé de titrage du tartrate de chaux brut. — A la suite des études de ces divers temps opératoires, nous avons institué un procédé de dosage rationnel du tartrate de chaux qui est le suivant :

Dans une capsule d'un demi-litre environ, on verse 100 grammes d'eau dans laquelle on délaye 50 grammes de tartrate de chaux très fin, prélevé sur un échantillon moyen, uniformisé par pulvérisation ou mouture; on ajoute 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur ($D = 1.15$ ou $20 B^{\circ}$) et on laisse macérer pendant une heure. A ce terme on ajoute 300 grammes d'eau, on agite et on filtre. A l'aide de 100 grammes d'eau environ en plus on lave la capsule et le produit du filtre de façon à obtenir un demi-litre de liquide qui, après mélange, peut servir à faire cinq essais, si c'est nécessaire.

100 centimètres cubes de ce liquide limpide sont reportés dans une capsule qu'on chauffe à 100° et qu'on maintient constamment à cette température sur un bain-marie d'eau bouillante. A ce moment, on ajoute lentement ⁽¹⁾ de l'ammoniaque (étendue au $\frac{1}{8}$) jusqu'à saturation. Quand le tournesol annonce que l'on est parvenu à cette limite, on enlève la capsule et on la laisse refroidir, selon la saison, de douze à vingt-quatre heures.

Au bout de ce temps, on enlève le liquide surnageant, puis, à l'aide d'une spatule, on brasse légèrement la matière, en rajoutant une partie du liquide primitif. Comme le tartrate de chaux cristallisé est lourd, il se précipite rapidement, tandis que les autres impuretés, plus légères, se séparent très facilement par entraînement ou lévigation. Il ne reste plus qu'à jeter les cristaux sur un filtre, les laver à l'eau froide, de façon à élever le volume des eaux-mères à 100 centimètres cubes, puis à les sécher à une température inférieure à 60°. Le poids net de la matière $\times 10$ donnera le rendement en tartrate de chaux normal.

Pour nous faire une idée exacte de la valeur de cette méthode, nous avons fait les mélanges suivants :

	Mélange A.	Mélange B.
Tartrate de chaux pur séché à 50°.	90.00	60.00
Sulfate de chaux cristallisé.....	3.00	5.00
Malate de chaux	3.50	30.00
Phosphate de chaux tribasique....	2.00	4.00
Sulfate d'alumine ⁽²⁾	0.50	1.00
Silicate de potasse	1.00	0.00
TOTAL	100.00	100.00

Retrouvé à l'analyse en tenant
compte du coefficient de solubi-
lité du tartrate de chaux (voir

p. 46)..... 89—89.50 58—59.25

(1) Pour que les cristaux acquièrent le volume le plus élevé, il faut ajouter l'ammoniaque par petits filets à l'aide d'un tube effilé et n'arriver à la saturation complète qu'après dix à douze minutes.

(2) On trouve quelquefois l'alumine en abondance dans certaines lies et tartres espagnols.

Essai du tartre raffiné.

Ce tartre est formé de bitartrate de potasse uni à des proportions de tartrate de chaux variant de 0 à 12 p. 100, selon l'état de pureté des matières premières, la concentration des liqueurs..., toutes autres impuretés étant, en général, négligeables. Aussi, dans la plupart des cas, l'essai rapide suivant est-il bien suffisant.

1° A l'aide de 1 gramme ou 2 de matière première bien uniformisée, on fait, d'abord, un essai acidimétrique à la liqueur sodique, qui indique le degré de bitartrate de potasse pur;

2° On prend 10 nouveaux grammes de matière pulvérisée, on les place dans un matras avec 50 grammes d'eau bouillante, on colore avec la phthaléine ou avec le tournesol, et on sature avec de l'ammoniaque pure ou de la lessive de soude étendue jusqu'à neutralité permanente (2). A ce terme, tout le bitartrate potassique s'est transformé en un mélange soluble de tartrates neutres de potasse et d'ammoniaque ou de soude, tandis que le tartrate de chaux insoluble s'est séparé. Comme une partie du sel calcaire est retenue en dissolution par le sel ammoniacal et ne s'en sépare que lentement, on laissera la liqueur en repos pendant *douze heures*, après quoi on la passera sur un petit filtre sans pli taré. On lavera à l'eau, on séchera à 50° et on pèsera. Le résidu peut être considéré comme du tartrate de chaux pur.

(1) C'est en grande partie le tartrate de chaux qui communique à la crème de tartre l'opacité, le blanc de lait qui est recherché dans certains pays. Aussi, dans ces cas particuliers, les tartriers cherchent-ils à en saturer le bitartrate de potasse le plus possible. Ils y arrivent avec une ébullition prolongée des liqueurs sur un excès de tartrate de chaux récemment précipité, avec une forte concentration du bain et un très lent refroidissement.

(2) Si on mettait un excès d'ammoniaque, même faible, une certaine quantité de tartrate de chaux rentrerait en dissolution et le dosage serait affaibli. Si, au contraire, on laissait la liqueur acide, une partie du bitartrate resterait indissoute et le dosage serait trop fort.

Si on était plus pressé et si on avait suffisamment l'habitude de l'analyse chimique, on adopterait la méthode suivante, qui est plus précise et qui donne, en général, 1 p. 100 de tartrate de chaux en plus :

Prenez 10 grammes de matière uniformisée et pulvérisée, et carbonisez-les lentement dans une capsule d'argent, de nickel, de fer ou de cuivre, jusqu'à cessation de vapeurs. Épuisez le charbon par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, saturez l'excès d'acide par l'ammoniaque, et précipitez la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, selon la méthode classique.

100 de carbonate de chaux, provenant de la calcination de l'oxalate, équivalent à 260 de tartrate de chaux pur et normal.

TROISIÈME PARTIE

Fraudes des Tartres ⁽¹⁾.

Existe-t-il des fraudes des dérivés tartriques du vin? Oui, car à diverses reprises nous avons eu l'occasion d'en constater deux espèces.

1^{er} Cas. — Dans le premier cas, il s'agissait d'un tartre altéré dans les conditions énumérées pages 10 et 19, qu'on avait mélangé avec un tartre normal. Comme le chimiste-essayeur du pays avait l'habitude de titrer indirectement la matière par calcination et dosage consécutif des carbonates de potasse et de chaux, le produit présentait, en apparence, une richesse normale; tandis qu'en réalité, il était absolument pauvre en élément utile, c'est-à-dire en acide tartrique.

On a pu voir précédemment ⁽²⁾ que nous sommes partisans des méthodes qui permettent de séparer les produits industriels *en nature*. Le respect de cette règle eût évité, ici, toutes causes d'erreurs.

Lorsqu'on sera autorisé à soupçonner qu'un tartre renferme, par fraude ou par vice de conservation, du propionate de potasse ou de chaux, on pourra arriver facilement à le découvrir à l'aide des méthodes suivantes :

(1) Nous ne considérons pas comme fraudes les coupages que l'on fait tous les jours avec les tartres bruts, les lies, les alambics. Quoique ces mélanges donnent lieu souvent à des mécomptes, nous n'estimons pas avoir le droit de les incriminer. Mais ce qui constitue une fraude réelle, c'est d'exposer pendant quelque temps un échantillon contradictoire, même plié ou cacheté, à l'humidité de la cave ou à la sécheresse d'une étuve ou d'un four. Par suite de cette manœuvre déloyale, les rendements peuvent être très sensiblement influencés, surtout lorsqu'il s'agit de pies ou de basses matières. Cette observation s'applique aussi aux marchandises qui ont voyagé par mer ou ont été longtemps exposées à l'action d'un soleil d'été.

(2) Pages 31 et 49.

A. *Tartres bruts. Lies.* — On prend 10 grammes de matière, on les agite dix minutes avec 50 grammes d'eau distillée et on filtre. Dans le liquide recueilli, on ajoute 10 grammes (ou plus, de façon à arriver à un excès sensible) de solution aqueuse d'acide tartrique au dixième et on agite vivement. Si le tartre ou les lies étaient naturels ou normaux, l'acide tartrique ne produira aucun précipité, aucune cristallisation immédiate. Si ces matières renfermaient des produits échauffés, c'est-à-dire ayant subi la fermentation propionique, il se manifestera aussitôt un dépôt de bitartrate de potasse dont l'abondance sera en rapport avec la quantité de celui qui a été détruit.

B. *Tartrate de chaux.* — Pour faire l'essai similaire sur le tartrate de chaux, on agira de même, mais avec cette différence que l'acide tartrique en solution sera remplacé par du tartrate neutre de potasse. Comme le propionate de chaux est très soluble, sa solution reconstituera avec le tartrate neutre un précipité de tartrate de chaux dont la quantité marquera encore la proportion de tartrate de chaux détruit par le ferment.

2^e CAS. — *Tartre brut mélangé de bisulfate de potasse.* — On pratique ce mélange frauduleux :

Dans les pays où on a la coutume de titrer les tartres bruts et les lies à l'aide d'un seul essai acidimétrique (voir p. 27) (1);

Ailleurs, lorsque les matières renferment une quantité notable de tartrate de chaux naturel ou ajouté.

On reconnaîtra cette manipulation en prenant un échantillon de 10 grammes de matière suspecte bien triturée et en l'agitant pendant dix minutes à froid avec de l'eau alcoolisée à 50 p. 100. Dans les circonstances ordinaires, ce liquide ne dissout que de la matière colorante et quelques traces de sulfates. S'il y a du bisulfate dans la poudre, l'eau alcoolisée entraînera une partie de l'acide sulfurique et offrira, après filtration, une acidité notable. En la mélangeant avec une solution étendue de chlorure de baryum, elle fournira un précipité blanc grenu

(1) 100 de bisulfate agissent à l'essai sodique comme le feraient 138,20 de bitartrate de potasse pur.

abondant; et, avec une solution de chlorure de calcium, elle précipitera du sulfate de chaux.

L'union rationnelle du bisulfate de potasse avec un tartre ou une lie calcaire constitue-t-elle une fraude réelle?

Comme cette question nous a été posée plusieurs fois, nous avons cru devoir détailler, ici, notre avis. A la suite de ce que nous avons écrit ⁽¹⁾ sur la conversion du tartrate de chaux en bitartrate de potasse, il semble que chacun a le droit d'ajouter à tout dérivé tartrique, contenant du tartrate de chaux, une quantité exactement proportionnelle de bisulfate de potasse (soit 52 grammes pour 100 de tartrate de chaux), puisque :

1° Si on titre le mélange brut à un simple essai acidimétrique, on n'obtient pas un degré plus élevé que si le tartrate de chaux était déjà transformé en bitartrate;

2° Si on soumet le mélange aux opérations ordinaires du raffinage, tout le tartrate de chaux passe à l'état de bitartrate de potasse.

Cela est théoriquement vrai. Mais il ne faut pas oublier que l'expérience démontre ⁽²⁾ que la décomposition en question, pour être complète, exige une quantité de bisulfate plus grande que celle commandée par la théorie; que la proportion d'eau nécessaire à la réaction doit être plus considérable que d'habitude; que le chauffage doit être plus prolongé; la lévigation, plus minutieuse; toutes causes qui exigent que l'acheteur soit prévenu, sous peine de préjudice. Or, accomplir une transaction commerciale en lésant sournoisement les intérêts de l'un des contractants, n'est-ce pas là une fraude?

⁽¹⁾ Page 192.

⁽²⁾ Pages 192 et 193.

APPENDICE

QUATRIÈME PARTIE

Le bisulfate de potasse dans l'art du tartrier.

Comme le bisulfate de potasse n'est encore employé que par quelques raffineurs de tartre qui le préparent eux-mêmes, et que les formules indiquées pour sa préparation par les ouvrages de chimie sont inexactes, il s'ensuit que celui que fournit l'industrie chimique manque d'acide sulfurique, n'est pas normal et donne des résultats défectueux, lorsqu'on l'emploie pour la conversion du tartrate de chaux en bitartrate de potasse.

Avec le mode opératoire suivant, on obtiendra toujours un produit normal :

1° *Bisulfate amorphe*. — Chauffez ensemble le sulfate neutre de potasse avec l'acide sulfurique à 66 dans les proportions des équivalents, soit 87 et 49, ou bien 100 sulfate neutre et 56.32 acide sulfurique (1), jusqu'à fusion tranquille. Coulez alors sur des carreaux vernissés.

(1) Si on n'avait pas d'acide sulfurique à 66 B^é à sa disposition, on pourrait employer aussi un acide moins concentré, mais sans oublier que plus l'acide est aqueux ou faible en degré et plus est grande et gênante la mousse qui suit la combinaison.

Pour remplacer grammes 100 il faut employer		d'acide sulfurique à 66 B ^é
—	111,48	à 65
—	115,60	à 64
—	117,70	à 63
—	122,39	à 62
—	125,15	à 61
—	128,05	à 60
—	130,00	à 59
—	133,85	à 58
—	136,80	à 57
—	139,65	à 56
—	142,85	à 55
—	150,00	à 50

2° *Pour le bisulfate cristallisé* : Reprendre la masse précédente par les deux tiers ⁽¹⁾ de son poids d'eau bouillante. Dès que la dissolution sera complète, ajouter pour 100 parties du bisulfate primitif, 14 grammes d'acide sulfurique normal à 66° (ou son équivalent en acide moins concentré). Mélanger bien les liquides et aussitôt il cristallisera les $\frac{2}{10}$ du bisulfate total. Les eaux-mères renfermant l'acide sulfurique mis en excès, pourront servir pour une opération subséquente.

2°^{bis} Mais on peut, *beaucoup mieux encore*, peser dans un même vase en métal émaillé, 100 parties de sulfate neutre de potasse, 85 parties d'acide sulfurique à 66° ⁽²⁾ et 200 parties d'eau ; faire bouillir jusqu'à dissolution complète du sel et laisser cristalliser par refroidissement.

Le sel recueilli dans ces diverses conditions est toujours du bisulfate normal. Pour le purger des eaux-mères acides qu'il retient, il faut le placer sur des plaques ou assiettes poreuses ou opérer par turbinage ou essorage et non par clairçage à l'eau pure, car cette dernière, par simple contact, dissocie immédiatement le bisulfate en sesquisulfate opaque et acide sulfurique libre qui est entraîné.

Ces cristaux ne sont pas hygroscopiques, lorsqu'ils ont été bien essorés, et ils se conservent alors très bien, dans des poches de papier ou de toile ⁽³⁾.

Essai du bisulfate de potasse.

Pour vérifier l'identité du bisulfate de potasse normal, les tartriers pourront se servir de la même liqueur sodique qui

(1) Si on voulait employer une plus grande quantité d'eau, il serait indispensable d'augmenter proportionnellement la quantité d'acide sulfurique libre, sans quoi le bisulfate serait dissocié et il cristalliserait du sesquisulfate qui ferait prendre la matière en masse.

(2) Ou une part proportionnelle en acide plus faible en degré. Lorsqu'on verse l'acide, même le plus concentré, dans une solution, même bouillante, de sulfate de potasse, il ne se produit pas le bruissement ordinaire qui se manifeste au contact de l'eau pure.

(3) Il y aurait peut-être là un moyen simple de solidifier l'acide sulfurique neuf, ainsi que celui qui a servi à l'épuration des huiles minérales, et de faciliter son transport et sa manutention.

leur permet d'estimer le degré des cristaux de tartre; mais en n'oubliant pas qu'à poids égal, le bisulfate a une acidité supérieure à celle du bitartrate. 100 de bisulfate agissent, en effet, sur la liqueur alcaline, comme le feraient 13 de bitartrate.

En maintenant la même prise d'essai de 1 gramme de bisulfate, on calculera que la dépense de liqueur alcaline équivalant à 100 grammes de bitartrate ne représente plus que 72 gr. 34 de bisulfate de potasse pur.

Avec le bisulfate amorphe, coulé en plaques ou granulé, la méthode d'essai est identique.

Exemple : Voici une liqueur sodique titrée dont 25 centimètres cubes saturent un gramme de bitartrate de potasse pur ou 0,7234 de bisulfate normal.

Si, pour saturer un gramme de bisulfate inconnu, il faut 34^{co}50 de la même liqueur, c'est que ce bisulfate titre :

$$\frac{0,7234 \times 34,50}{25} = 0,9982 \text{ ou } 99,82 \text{ p. } 100 \text{ ou degrés } 99,82.$$

Remarque. — Si la quantité de liqueur sodique dépensée était plus grande et donnait comme rendement un nombre supérieur à 100, cela signifierait que le sel essayé renferme du bisulfate de soude fondu, plus commun, meilleur marché, mais impropre à l'usage désigné.

Il n'est pas superflu, du reste, de s'assurer que le bisulfate renferme également la quantité de potasse voulue. Le procédé suivant, simple et rapide, suffira le plus souvent pour cela :

Pesez : Bisulfate de potasse à essayer.....	10 grammes.
Tartrate neutre de soude cristallisé.	20 —
Acide tartrique pulvérisé	2 —
Eau distillée	100 —

Faites dissoudre à froid le bisulfate de potasse dans 30 grammes d'eau d'une part, et le tartrate neutre avec l'acide tartrique,

(¹) Le bisulfate de soude normal $\text{NaOSO}_3^{\cdot}, \text{HOSO}_3^{\cdot}, 2\text{HO}$ ne renferme que 35.50 p. 100 d'acide sulfurique libre; mais le bisulfate fondu $\text{NaOSO}_3^{\cdot}, \text{HOSO}_3^{\cdot}$ en contient 40,83 p. 100. Il est très soluble et déliquescant.

dans 55 grammes d'eau d'autre part. Réunissez les deux liqueurs et agitez légèrement. Au bout d'un quart d'heure, la majeure partie de la potasse est déposée, mais la précipitation n'est complète qu'au bout de vingt heures. Réunissez alors le bitartrate obtenu sur un filtre sans pli ; avec les eaux-mères, entraînez les cristaux. Enfin, à l'aide des 15 grammes d'eau restants, versés goutte à goutte, lavez le vase à précipités et le bitartrate. Faites égoutter, séparez l'eau interposée à l'aide d'un filet d'alcool, séchez et pesez.

Pour un bisulfate normal, la théorie indique 13.80 de bitartrate ; en pratique, on en obtient de 12.80 à 13, selon la température ambiante.

Calculs pour essais tartriques.

L'équivalent de l'acide tartrique = 150.

100 d'acide tartrique fournissent 125.42 de bitartrate de potasse;

100 d'acide tartrique fournissent 173.33 de tartrate de chaux.

L'équivalent du bitartrate de potasse = 188.

100 de bitartrate de potasse correspondent à 79.79 d'acide tartrique total;

En multipliant par 0.7979 un poids de bitartrate de potasse, on a la quantité d'acide tartrique correspondante totale.

100 de bitartrate de potasse contiennent 39.89 d'acide tartrique libre et 39.89 d'acide tartrique neutralisé par la potasse.

100 de bitartrate de potasse pur donnent à la calcination 36.70 de carbonate de potasse.

100 de bitartrate de potasse peuvent être convertis en 138.29 de tartrate de chaux;

L'équivalent du tartrate de chaux = 260.

100 de tartrate de chaux correspondent à 57.69 d'acide tartrique total;

En multipliant par 0.5769 un poids de tartrate de chaux normal, desséché à l'air libre ou à l'étuve au-dessous de 60°, on a la quantité d'acide tartrique correspondante totale.

100 de tartrate de chaux donnent à la calcination 38.46 de carbonate de chaux;

100 de tartrate de chaux peuvent être convertis en 72.30 de bitartrate de potasse;

OPTIQUE GÉOMÉTRIQUE

ÉTUDE

RELATIVE A DEUX RAYONS GÉOMÉTRIQUES PARTICULIERS
ASSIMILABLES A CEUX QUE LA NATURE PRODUIT
SOIT DANS LA SIMPLE, SOIT DANS LA DOUBLE RÉFRACTION,

PAR M. L'ABBÉ ISSALY.

INTRODUCTION.

On admet comme un principe certain aujourd'hui que, dans les phénomènes relatifs à la double réfraction notamment, les rayons dits l'un ordinaire, l'autre extraordinaire, émanent tous deux de l'ébranlement central qui produit les deux nappes de la surface de l'onde de Fresnel.

C'est là du reste ce qu'implique essentiellement la célèbre construction d'Huyghens, d'après laquelle ces deux rayons ne sont autres que les rayons de contact de deux plans tangents menés le long d'une même droite à la surface précédente.

Or, il faut bien le reconnaître, dans la majorité des cas le rayon ordinaire et le rayon extraordinaire qui, eu égard à la commune origine que nous venons de rappeler, devraient, en somme, se ressembler beaucoup, ne laissent pas que de présenter dans leur dispersion, leur absorption, leur émergence, etc., je ne dis pas seulement des différences sensibles, mais des différences profondes et même absolues, au point de faire croire qu'ils émanent réellement, sinon de deux principes opposés, du moins de deux modes de génération distincts.

Surpris, comme bien d'autres, de ce singulier désaccord entre la théorie et les faits, nous nous sommes demandé si nos surfaces d'ondes réfléchies ou réfractées, ou encore, à défaut d'elles, leur hyperboloïde ou leur ellipsoïde générateur, ne

pourraient pas nous fournir deux rayons géométriques sérieusement comparables à ceux que la nature produit dans les phénomènes de la simple et de la double réfraction.

La réponse ne s'est pas fait attendre.

Il se trouve en effet que, dans l'hyperbole médiane, section par le plan d'incidence de l'hyperboloïde générateur de la surface des ondes réfléchies, hyperbole dont il a été fréquemment question dans notre précédent Mémoire (1), le conjugué ou (d'après l'incidence) le prolongement du conjugué du rayon réfléchi accompagne toujours, et de très près, le rayon de Descartes dans la région surtout du cadran où les expériences se font avec le plus de facilité et d'exactitude, si bien que, tout examiné, nous avons dû nous dire : de ces deux rayons théoriques, quel est, au fond, celui qui représente le véritable ?

En étudiant de la même manière, soit par rapport à un diamètre, soit par rapport à un plan diamétral, le pseudo-conjugué, ou plutôt (en raison des pseudo-surfaces minima auxquelles il se trouve rapporté) le normo-conjugué du rayon hyperbolique précédent, relatif à l'ellipsoïde générateur de la surface de Fresnel, nous avons reconnu qu'à son tour un tel rayon n'était pas moins ressemblant au rayon extraordinaire naturel que ne l'est celui qui résulte de la construction d'Huyghens. Il a dès lors fallu se poser à nouveau cette question : lequel de ces deux rayons théoriques représente donc le véritable ?

Nous n'ignorons certes pas à quelle prudente réserve nous sommes tenu en abordant l'exposé d'idées aussi nouvelles et, en apparence, aussi paradoxales, idées qui en heurtent tant d'autres dont la certitude peut sembler à la plupart définitivement acquise. C'est pourquoi nous allons simplement procéder à l'étude successive des rayons géométriques annoncés ; nous les comparerons ensuite séparément à leur homologue naturel, en nous réservant le droit bien légitime de manifester à chaque fois notre opinion personnelle sur cette intéressante matière.

(1) *Mémoires de la Société des Sciences physiques de Bordeaux*, t. II (4^e série).

I

Étude du conjugué du rayon réfléchi dans la section médiane de l'hyperboloïde générateur de la surface des ondes corrélatrice de celle de Fresnel.

1. Rappelons d'abord que l'hyperboloïde générateur de la surface des ondes réfléchies Σ'_1 et celui de sa conjuguée Σ'_2 , rapportés au trièdre mobile OXYZ, ont respectivement pour équations (III, n° 1)

$$(1) \quad 2r'YZ + 2q'ZX + 2qXY \mp 1 = 0,$$

ou bien

$$(1') \quad 2fYZ + 2g'ZX + 2h'XY \pm 1 = 0.$$

En choisissant pour nouveau trièdre des coordonnées le trièdre OX'Y'Z' formé par les bissectrices ($X \pm Y = 0, Z = 0$) et par l'axe OZ ou OZ', la section de ces hyperboloïdes, par le plan de profil $Y' = 0$, produit, dans le cas général où l'on suppose $f \geq g'$, les deux hyperboles médianes (h'_1) et (h'_2), représentées par

$$(2) \quad h'X'^2 + \sqrt{2} (f + g') Z'X' \pm 1 = 0.$$

Soient I et J les angles (l'un positif, l'autre négatif) que font avec OZ' deux directions conjuguées quelconques OS' et OR prises dans ces hyperboles; on a la relation

$$(3) \quad \frac{\sin(I + J)}{\sin I \sin J} = \cot I + \cot J = -\frac{h' \sqrt{2}}{f + g'} = \text{const.}$$

De ce résultat déjà signalé (III, n° 6) pour le cas où $f = g'$, nous allons déduire plusieurs conséquences.

1° *Réflexion et réfraction simple.* — Si l'on suppose tout

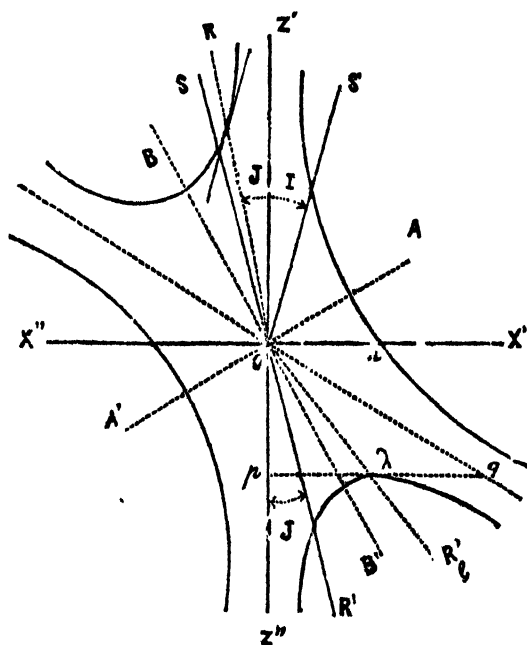
d'abord $h' = 0$, les hyperboles (2) deviendront

$$Z'X' = \mp \frac{1}{(f + g')\sqrt{2}},$$

et seront, par conséquent, *équilatères*.

Elles deviendraient l'hyperbole évanouissante unique $Z'X' = 0$ si, avec ou sans l'hypothèse précédente, on posait $f + g' = \infty$.

Fig. 1.



Dans tous ces cas, les directions conjuguées OS' , OR font, comme on le sait, des angles égaux avec l'asymptote $Z'Z'$, laquelle n'est autre que la normale au plan des $X'Y'$. Il en résulte que le conjugué OR du rayon réfléchi OS' , devenu exceptionnellement son symétrique, coïncide avec le rayon incident OS et que, par suite, la loi générale de la réflexion peut être envisagée comme une simple réalisation (physique) de la propriété géométrique précédente.

Les paramètres f , g' , h' étant de nouveau supposés quelconques, pour $l = 0$, il vient $J = 0$. L'incidence est alors *normale*,

et l'on constate que, dans ce cas, le prolongement OR' de OR , le rayon R_1 de Descartes et le rayon naturel coïncident tous les trois avec OZ'' .

Lorsque $J = I - \frac{\pi}{2}$, c'est-à-dire quand OR est perpendiculaire sur OS' , la formule (3) donne

$$(4) \quad \operatorname{tg} 2I_p = - \frac{(f + g')\sqrt{2}}{h'},$$

en désignant (III, n° 22) par I_p l'angle de polarisation maximum relatif au second milieu, ce qui permet, remarquons-le en passant, de mettre cette même formule (3) sous la forme très symétrique

$$(3') \quad \frac{\sin(2I_p - I)}{\sin I} + \frac{\sin(2I_p - J)}{\sin J} = 0.$$

Comme d'ailleurs (4) équivaut à

$$(4') \quad \operatorname{tg}^2 I_p - \frac{h'\sqrt{2}}{f + g'} \operatorname{tg} I_p - 1 = 0,$$

on voit que les racines de cette dernière définissent les demi-axes de figure OA , OB du couple d'hyperboles médianes (2) ou, ce qui revient au même, l'axe de polarisation maximum et son conjugué.

Il suit de là que si l'on pose, avec Brewster,

$$\frac{\sin I_p}{\cos I_p} = \operatorname{tg} I_p = n$$

et qu'on définisse *exclusivement* par cette relation l'indice n d'une substance réfringente, on reconnaîtra ici encore que, sous l'incidence $Z'OA$ ou I_p , le prolongement du conjugué de OS' , le rayon de Descartes et le rayon naturel coïncident, tous les trois, suivant OB' perpendiculaire à OA .

2° *Angle-limite*. — Lorsque $I = \frac{\pi}{2}$, il vient, d'après (3), $-\cot J = \text{const.}$ C'est le cas de l'incidence *rasante*. Le prolongement OR' de OR qui, après s'être éloigné de plus en plus de la normale OZ' , est devenu le conjugué proprement

dit ou *direct* de OS' durant la variation de l'angle I entre I_p et $\frac{\pi}{2}$, s'arrête enfin dans la direction OR'_i , conjuguée de OX' . Il passe conséquemment alors par le point de contact de la tangente horizontale de l'hyperbole (h'_i) ou, ce qui revient au même, par le milieu λ du segment horizontal pq .

On en conclut que l'angle correspondant $Z'OR'_i$ ou J_i est un véritable angle-limite, au delà duquel OS' et OR' se rapprochent graduellement de l'asymptote oblique pour coïncider ensemble avec elle et échanger ensuite leurs directions antérieures respectives.

Il est facile de calculer cet angle-limite J_i lorsque l'angle de polarisation maximum I_p est connu. La simple considération du segment horizontal pq donne en effet immédiatement

$$(5) \quad \lg J_i = \frac{1}{2} \lg (\pi - 2I_p).$$

Vérifions ce résultat à l'aide de nos précédentes formules.

A cet effet, comptons l'angle $Z'OR'$ ou J positivement à droite de OZ' et introduisons-le dans (3); il viendra

$$(6) \quad \cot J - \cot I = \frac{h' \sqrt{2}}{f + g'}.$$

D'autre part, l'équation (4') nous donne, par les propriétés de ses racines,

$$\lg I_p - \cot I_p = -2 \cot 2I_p = \frac{h' \sqrt{2}}{f + g'};$$

mais lorsque $I = \frac{\pi}{2}$, J est précisément J_i ; on a donc

$$\cot J_i = \frac{h' \sqrt{2}}{f + g'} = 2 \cot (\pi - 2I_p),$$

ce qui ne diffère que par la forme de la relation (5).

Il suit de là que la formule (6), en particulier, peut s'écrire très symétriquement ainsi :

$$(6') \quad \cot J - \cot I = \cot J_i.$$

3° *Module (médian) d'une substance réfringente.* — Nous conviendrons de faire $\frac{h' \sqrt{2}}{f + g'} = m$, ce qui entraîne aussitôt

$$(7) \quad \lg I_p - \cot I_p = \cot I_i = m.$$

De plus, nous appellerons *module* (proprement dit) *d'une substance réfringente* cette constante remarquable m , observant qu'elle est positive quand le second milieu est plus réfringent que le premier, et négative dans le cas contraire. Par elle, la formule fondamentale (6') prend l'une ou l'autre des formes définitives

$$(8) \quad \cot J - \cot I = m,$$

ou

$$(8') \quad \frac{\sin (I - J)}{\sin I \sin J} = m.$$

Comme il importe de savoir rattacher ce module m à l'indice n défini, redisons-le, d'après la seule loi de Brewster, nous ferons observer qu'avec nos notations actuelles l'équation (4') devient

$$(9) \quad n^2 - mn - 1 = 0,$$

ou, équivalement,

$$(9') \quad \frac{n^2 - 1}{n} = n - \frac{1}{n} = m.$$

Donc, le module d'une substance réfringente est la différence entre l'indice et l'inverse de l'indice de cette substance, ces deux dernières quantités ayant respectivement pour mesure la tangente et la cotangente trigonométrique de l'incidence brewstérienne relative à la substance considérée.

Il est un cas où m et n sont l'inverse l'un de l'autre : c'est celui où l'on passe de l'angle de polarisation maximum I_p à l'angle de polarisation dite absolue I_a . En effet, si, d'après (9'), on a, par hypothèse, $n = \frac{2}{n}$, on aura aussi comme conséquence

$$\frac{1}{m} = n = \sqrt{2} = \lg 2 I_p = \lg I_a.$$

2. Généralisation de l'expression du module. — Le module m correspond aux quadriques conjuguées particulières (1). On peut se demander ce qu'il adviendrait de sa forme si, à ces mêmes surfaces, on substituait les quadriques tout à fait générales

$$(10) \quad \begin{aligned} & pX^2 + q'Y^2 + r'Z^2 \\ & + (r' + q')YZ + (p' + r)ZX + (q + p')XY \pm 1 = 0, \end{aligned}$$

supposées rapportées à trois pseudo-surfaces coordonnées *quelconques*.

Pour le savoir, passons du trièdre actuel des coordonnées OXYZ au trièdre médian OX'Y'Z', et faisons ensuite $Y' = 0$ dans l'équation (10) transformée; on aura pour la double section produite

$$(10') \quad \begin{aligned} & [(p + q') + (q + p')]X'^2 \\ & + \sqrt{2}[(r' + q') + (p' + r)]Z'X' + 2r'Z'^2 \pm 1 = 0. \end{aligned}$$

Cela étant, admettons que r' , celui des neuf paramètres qui se rapporte le plus spécialement à la normale OZ', devienne nul : les deux coniques médianes précédentes seront alors deux hyperboles conjuguées exactement de même forme (*fig. 1*) que les hyperboles médianes (2).

Entre deux directions conjuguées quelconques I et J de ces courbes, on aura la relation

$$(11) \quad \cot I + \cot J = - \frac{(p + q') + (q + p')}{(r' + q') + (p' + r)} \sqrt{2} = -M,$$

laquelle n'est autre que la généralisation de la loi des cotangentes qui nous occupe.

Quand les pseudo-surfaces coordonnées deviennent minima, la formule précédente se réduit à

$$(11') \quad \cot I + \cot J = - \frac{(p + q') + 2q}{(r' + p') \sqrt{2}} = -m,$$

et si elles se transforment en surfaces minima, ainsi que le

supposent nos premiers calculs, on retombera sur les formules initiales

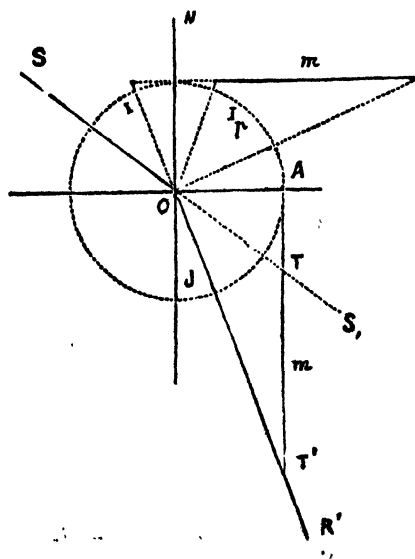
$$(11') \quad \cot I + \cot J = -\frac{q\sqrt{2}}{r' + p'} = -\frac{h'\sqrt{2}}{f + g'} = -m.$$

II

De quelques applications physiques du rayon conjugué-hyperbolique réfracté.

3. Il ne sera pas sans intérêt, croyons-nous, de montrer immédiatement, par quelques exemples, comment se modifient et se simplifient à la fois les principales formules classiques relatives à la réfraction simple, lorsqu'on passe du rayon de Descartes R_1 au rayon conjugué R' ; mais il nous faut auparavant indiquer une méthode simple pour construire ce second rayon.

Fig. 2.



A cet effet, on tracera, en premier lieu, le cercle trigonométrique; on déterminera graphiquement le module m correspondant à l'angle de polarisation I_p , supposé fourni par l'expérience, et cela (7) à l'aide de la différence $\operatorname{tg} I_p - \cot I_p = m$. On mènera ensuite un rayon incident quelconque S , son prolongement S_1 et la tangente AT , qui n'est autre que $\cot I$. On augmentera cette cotangente de $TT' = m$, et en tirant enfin OT' , on aura le rayon conjugué demandé R' .

Observons à ce propos que, pour $m = 0$, S_1 et R' coïncident entre eux et avec le symétrique du rayon réfléchi. On a alors $n = 1$ et l'on se trouve dans le cas d'un même milieu.

Pour $m = 1$, $n = \frac{1 + \sqrt{5}}{2} = 1,6180$ et $J_1 = \frac{\pi}{4}$.

Enfin, quand $I = \frac{\pi}{2}$, AT est nul et il vient $\cot J = \cot J_1 = m$, ce qui fournit une nouvelle construction très simple de l'angle limite.

Ces remarques faites, venons aux applications annoncées.

I. *Déplacement latéral dans les lames transparentes.* — Si l'on désigne par e l'épaisseur de la lame et par m son module, on trouvera facilement qu'en fonction de ces quantités et de l'angle d'incidence I , la distance d des *parallèles* que suivent le rayon incident et le rayon émergent a pour expression

$$d = \frac{m e \sin I}{m + \cot I},$$

formule sans radical et, conséquemment, plus simple que la formule en usage.

II. *Milieux parallèles.* — On suppose qu'en quittant l'air, un rayon lumineux traverse n milieux parallèles et homogènes, et l'on demande de calculer l'angle que fait avec la normale commune le rayon qui émerge dans le $n^{\text{ième}}$ milieu.

On a successivement

$$\begin{aligned} \cot J_1 - \cot I &= m_1, \\ \cot J_2 - \cot J_1 &= m_2, \\ &\dots\dots\dots, \\ \cot J_n - \cot J_{n-1} &= m_n, \end{aligned}$$

d'où l'on déduit

$$\cot J_n - \cot I = \Sigma m_1,$$

ce qui permet de calculer l'inconnue J_n .

Pour que les rayons incident et émergent soient parallèles, il faut et il suffit que l'on ait $\Sigma m_1 = 0$.

III. *Minimum de déviation dans le prisme.* — Nous représenterons par A l'angle du prisme. Les formules à employer seront alors

$$(a) \begin{cases} \cot J - \cot I = m, \\ \cot J' - \cot I' = m, \end{cases} \quad (b) \begin{cases} J + J' = A, \\ I + I' - A = D. \end{cases}$$

Exprimant que la déviation D est minimum, il vient

$$(a') \begin{cases} -\frac{1}{\sin^2 J} \frac{dJ}{dI} + \frac{1}{\sin^2 I} = 0, \\ -\frac{1}{\sin^2 J'} \frac{dJ'}{dI'} + \frac{1}{\sin^2 I'} \frac{dI'}{dI} = 0, \end{cases} \quad (b') \begin{cases} \frac{dJ}{dI} + \frac{dJ'}{dI} = 0, \\ 1 + \frac{dI'}{dI} = 0. \end{cases}$$

Si l'on observe que I et I' sont supposés aigus, l'élimination des trois dérivées qui entrent dans ce double système conduira à la condition suivante :

$$(c) \quad \sin I \sin J' = \sin J \sin I'.$$

(a) Cela posé, soit d'abord m positif. Si, après avoir remplacé dans cette dernière formule les sinus par les cotangentes qui leur correspondent, on élimine I, I', J' au moyen de (a) et de la première des relations (b), on trouvera pour équation résultante

$$m(2 \cot A - m) [\cot(A - J) - \cot J] = 0,$$

d'où l'on déduit $J = \frac{A}{2}$ et $-J = \frac{\pi}{2} - \frac{A}{2}$. La première solution correspond au prisme d'angle A ; la seconde (changée de signe), à son adjacent, c'est-à-dire au prisme d'angle $\pi - A$.

En nous en tenant au premier, il vient successivement

$$J = J', \quad I = I', \quad \cot I = \cot \frac{A}{2} - \cot J,$$

ce qui montre que pour $I = \frac{\pi}{2}$, $A = 2J$. C'est la valeur maximum de l'angle du prisme, résultat conforme et à la géométrie et à l'expérience.

Quant au facteur $2 \cot A - m$, si on l'annule *en même temps* que le second, on a d'abord $A = \pi - 2I_p$, puis $J = \frac{\pi}{2} - I_p$, $I = I_p$, conditions qui définissent l'axe de polarisation maximum OA et son conjugué OB' (fig. 1).

(3) Supposons maintenant le module négatif, ce qui aura lieu si, pour exprimer l'*interversi*on des milieux ou la *loi de retour* des rayons, on écrit équivalentment

$$\cot I - \cot J = -m.$$

L'équation en J ci-dessus deviendra alors, par sa permutation en I,

$$m(2 \cot A + m) [\cot(A - I) - \cot I] = 0,$$

et l'on retrouvera les mêmes solutions que précédemment.

Comme cas particulier, si l'on annule les deux facteurs à la fois, il viendra $A = 2I_p$, avec $J = I_p$, $I = \frac{\pi}{2} - I_p$; ce sont encore les axes OA, OB', mais pris dans un ordre inverse.

IV. *Détermination expérimentale du module à l'aide du prisme.* — En vertu des relations $I = I'$, $J = J'$ obtenues plus haut, les formules générales (a) et (b) se réduisent à

$$(d) \quad \cot J - \cot I = m, \quad J = \frac{A}{2}, \quad I = \frac{A + \delta}{2},$$

δ désignant le minimum de D. Substituant dans la première ces valeurs de I et de J, on trouve

$$(12) \quad m = \frac{\sin \frac{\delta}{2}}{\sin \frac{A}{2} \sin \frac{A + \delta}{2}}.$$

Telle est la formule qui, dans la théorie du rayon conjugué R', est destinée à jouer le même rôle que joue dans celle

du rayon de Descartes la formule usuelle

$$(13) \quad n = \frac{\sin \frac{A + \delta}{2}}{\sin \frac{A}{2}},$$

apte qu'est, en effet, (12) à déterminer, par exemple, les modules m_r, m_o, \dots, m_v , relatifs aux raies principales des diverses couleurs avec le même degré de précision que se calculent les indices n_r, n_o, \dots, n_v au moyen de la formule (13).

III

Y a-t-il identité de direction entre le rayon réfracté ordinaire que la nature produit et le rayon conjugué-hyperbolique précédent?

4. Voici quelques-uns des motifs qui nous font opter pour l'affirmative :

1° Le rayon conjugué R' est, par nature, un rayon nettement défini. Il se présente comme élément d'une *théorie* rigoureuse qui, bien qu'analytique au premier chef, n'en a pas moins fait ses preuves dans l'ordre des phénomènes naturels, dans ceux notamment qui se rapportent à la lumière, ainsi que l'attestent avec évidence nos précédents Mémoires.

Le rayon R_1 de Descartes, au contraire, ne s'offre jamais seul. Fruit exclusif de l'expérience, il fait toujours partie d'un faisceau lumineux dans lequel malheureusement il n'est pas possible, je ne dis pas de l'isoler, mais même de le suivre. Les théories, ou plutôt les brillantes *hypotheses* imaginées pour l'interprétation des phénomènes optiques se le disputent en quelque sorte, afin que, grâce à la loi fondamentale des sinus

qu'elles lui ont reconnue (sinon assignée), il serve de pivot commun à leurs explications respectives.

De ces considérations préliminaires on peut déjà conclure que le rayon conjugué-hyperbolique prime de droit celui de Descartes dans l'ordre spéculatif tout au moins.

2° Pour constater dès à présent par un exemple qu'il ne lui est pas nécessairement inférieur, même dans l'ordre physique, remontons aux diverses applications qui ont fait l'objet du paragraphe précédent.

On ne saurait nier que la troisième, celle-là même qui a trait à la déviation minimum dans le prisme, ne nous ait pas fourni une double solution du problème, parfaitement conforme à l'expérience d'abord, et offrant aussi sur celle qui dérive de la loi des sinus un avantage marqué. On sait, en effet, que cette loi, au lieu des *solutions supplémentaires* qu'elle devrait nous donner, elle aussi, à l'instar de la loi des cotangentes, complique fâcheusement son résultat exact de *solutions étrangères*!...

3° Si l'on se reporte aux quatre tableaux comparatifs qui terminent ce Mémoire, et qui concernent des substances de choix au point de vue de l'indice, à savoir : l'eau, l'alun, le verre et le diamant, on y verra aussitôt que les rayons R' et R_1 coïncident entre eux et avec le rayon ordinaire naturel pour l'incidence normale et celle de polarisation maximum I_p . Au surplus, jusqu'à 15° ou 20° de part et d'autre de ce dernier angle, R' et R_1 restent voisins l'un de l'autre, à ce point que le rapport $\frac{\sin I}{\sin J}$ y demeure, lui aussi, presque constant et de même valeur que le rapport usuel $\frac{\sin I}{\sin R_1}$.

En dehors de cet intervalle, deux écarts continus se manifestent : le premier, vers l'incidence normale ; le second, vers l'incidence rasante. Il s'agit de démontrer avant tout que si la loi des cotangentes est la vraie, les *différences* accusées par la quatrième colonne de nos tableaux deviendront nécessairement moindres.

En effet, les valeurs de m qui ont servi à calculer les réfractions de R' , au lieu de provenir directement de la formule (12), comme il le faudrait, proviennent de la relation $m = n - \frac{1}{n}$, dans laquelle n présuppose l'exactitude absolue de la loi des sinus. Mais admettons pour un instant què le contraire ait lieu. En désignant, pour plus de netteté, par n_1 la valeur *approchée* que nous donne la formule (13), et par n la valeur exacte qui, dans l'hypothèse actuelle, nous est fournie par la racine positive de l'équation $n^2 - mn - 1 = 0$, ou (9), on constate que, lorsque n et n_1 sont (pour préciser) plus grands que l'unité, on a toujours $n_1 < n$, et cela *quel que soit* I . On en déduit sans peine $m_1 < m$, ou bien $\cot J_1 < \cot J$ et finalement $J_1 > J$. — Les réfractions de R' étant donc toutes trop fortes et, d'autre part, celles de R_1 restant constantes, on en conclut que leurs différences sont trop fortes, elles aussi, ce qu'il fallait démontrer.

Pour vérifier le fait, choisissons entre autres substances le verre commun (3^e tableau). Si, dans (13) on fait $\Lambda = 60^\circ$, par exemple, avec $n_1 = 1,5556$, on en déduira $\frac{\delta}{2} = 21' 3'' 30''$. Portant cette valeur dans (12), on en tire $m = 0,9240$ (1), au lieu de 0,9129, puis $J_1 = 47^\circ 16'$ au lieu de $47^\circ 36'$.

4^o On nous objectera que de pareilles corrections, bonnes à noter sans doute, resteront totalement insuffisantes lorsqu'il s'agira particulièrement de l'angle-limite des substances dont l'indice est inférieur à $\sqrt{2} = 1,4142\dots$ ou dont l'angle de polarisation est moindre que $I_p = 54^\circ 44'$; car, si l'on considère l'eau, par exemple, la correction à faire abaissera bien J_1 de $59^\circ 46'$ (1^{er} tableau) à $58^\circ 23'$, mais non pas jusqu'à 50° environ, comme il le faudrait cependant, d'après le résultat expérimental usuellement reçu.

En l'acceptant de confiance, ce résultat, répondrons-nous,

(1) Les formules de ce mode de correction sont, pour les prismes de 60° :

$$n_1 = 2 \sin \left(30^\circ + \frac{\delta}{2} \right); \quad m = \frac{4}{n_1} \sin \frac{\delta}{2}.$$

on voudra bien observer que la formule des cotangentes dont nous nous sommes exclusivement servi jusqu'à présent, n'est, comme on l'a vu (n° 2), qu'un cas très particulier de la formule générale (11), que, par parenthèse, il convient d'écrire ainsi :

$$\cot J - \cot I = \frac{(p + q') + (q + p')}{(r' + q') + (p' + r)} \sqrt{2} = M,$$

si l'on tient à compter, selon l'usage, J à partir du *prolongement* de la normale.

Dans le cas où les pseudo-surfaces coordonnées sont minima, on a plus simplement

$$\cot J - \cot I = \frac{(p + q') + 2q}{(r' + p') \sqrt{2}} = m.$$

Ceci posé, concevons que, pour les substances qui nous occupent, le phénomène moléculaire que traduit analytiquement la transformation des pseudo-surfaces minima en *surfaces* minima ne se réalise plus en entier quand le rayon R' approche de sa position limite. Alors p et q' (qu'on peut prendre égaux dans les substances homogènes) ne s'annuleront pas, comme les conditions minima $p = q' = r'' = 0$ l'exigeraient (I, n° 2). Posant donc $p = q' = -\eta''$, on aura

$$m = \frac{(q - \eta'') \sqrt{2}}{r' + p'} = \frac{(h' + \eta'') \sqrt{2}}{f + g'} > m,$$

d'où $J_1 > J_i$, si l'on convient de représenter par J_1 l'angle limite correspondant à m . — Ceci suffit évidemment pour expliquer d'une manière très plausible le désaccord apparent en question. — Il y a plus : comme $m = \frac{h' \sqrt{2}}{f + g'} = \cot J_1$ reste constant, l'expérience elle-même pourra servir à déterminer le terme additif de correction.

5° A notre tour, nous ferons observer que, malgré la rigueur des formules, la région où s'opère la réflexion totale (nous ne disons pas l'instant) est, de l'aveu des opticiens surtout, sujette à beaucoup d'à peu près. C'est ainsi que, parmi les appareils basés sur elle, les prismes isocèles-rectangles qu'on emploie,

ne sont bien souvent rectangles que *sensiblement* et par défaut. Que si l'angle du prisme est en effet rigoureusement droit, l'opérateur imprime d'ordinaire au faisceau lumineux une incidence *légèrement oblique* et par excès. Enfin, au lieu de crowns qui devraient toujours largement suffire sous l'incidence *normale*, on leur substitue de préférence des flints : on argente la face hypoténuse, etc., etc.

6° Sur un terrain tout différent, nous signalerons le fait contradictoire que voici :

Les nouveaux auteurs adoptent, de nos jours, pour angle de polarisation du verre ordinaire $54^{\circ}35'$ au lieu des $57^{\circ}7'$ que la formule $n = 1,5556 = \operatorname{tg} I_p$ lui assigne, ou du moins des $56^{\circ}\frac{1}{2}$ qu'Herschell lui accordait; mais comme ce nouveau nombre $54^{\circ}35'$ diffère peu de l'angle de polarisation absolue $I_p = 54^{\circ}44'$, il faudrait qu'à l'exemple de certaines variétés d'alun, le verre ordinaire polarisât, lui aussi, complètement la lumière et la chaleur, ce qui, de l'aveu de tous, n'est rien moins qu'exact.

D'ailleurs, attribuer à cette substance un angle de polarisation de $54^{\circ}35'$, c'est bien sans doute lui attribuer implicitement un angle-limite de $45^{\circ}19'$, mais c'est aussi, du même coup, lui assigner un indice égal à 1,4062, valeur manifestement trop faible puisque toutes les Tables font varier l'indice des diverses qualités de verre de 1,987 à 1,500, mais jamais au-dessous.

IV

Variation azimutale de l'indice et du module. — Lieu géométrique des axes azimutaux de polarisation maximum. — Cône de première réfraction.

5. I. — Nous avons admis (III, n° 22) que, sur les substances homogènes, tout au moins, la surface spécifique des

ondes réfléchies Σ'_1 s'oriente de manière à faire coïncider son plan médian avec le plan d'incidence et à incliner par là même symétriquement les axes coordonnés des X et des Y d'un angle de 45° de part et d'autre de ce dernier plan.

Il ne paraît pas qu'il en soit ainsi pour les substances non homogènes et bi-réfringentes. Brewster et de Sénarmont ont observé en effet que, sur ces dernières, l'angle de polarisation change, et cela, soit avec la face (plane) du cristal que l'on considère, soit autour de la perpendiculaire élevée en un point quelconque de cette face. Toutefois, de l'aveu du premier, il existe toujours, dans chaque azimut φ , une direction suivant laquelle l'angle de polarisation n'est pas modifié, c'est-à-dire telle que $\text{tg } I_{p,\varphi} = n_\varphi$, l'indice n_φ correspondant au rayon *ordinaire*.

Quelle que soit la cause du phénomène, qu'il tienne à la variation des paramètres f , g' , h' autour du point choisi ou à une fixité, sinon absolue, du moins relative, de la surface Σ'_1 (circonstance que l'observation directe de l'angle $I_{p,\varphi}$ permettra d'apprécier à chaque fois), il ne sera pas sans intérêt d'examiner, au point de vue de la deuxième hypothèse, spécialement, si, dans les divers plans azimutaux avec lesquels le plan d'incidence peut être amené à coïncider, la loi fondamentale des cotangentes se maintient encore intacte ou, du moins, dans quelle mesure elle s'y modifie.

Pour traiter commodément cette question, substituons au trièdre primitif OXYZ, non plus le trièdre médian qui nous a servi jusqu'ici, mais le trièdre *normo-azimutal* d'angle φ caractérisé par les formules de transformation

$$X = X' \cos \varphi - Y' \sin \varphi, \quad Y = X' \sin \varphi + Y' \cos \varphi, \quad Z = Z'.$$

Mises dans les équations des hyperboloïdes conjuguées (1'), après y avoir fait $Y' = 0$, ces valeurs donnent aux hyperboles de section verticale produites la forme suivante :

$$(14) \quad h' \sin 2\varphi X'^2 + 2(f \sin \varphi + g' \cos \varphi) Z' X' \pm 1 = 0.$$

Ce sont là deux coniques variables qui deviennent des hyperboles équilatères lorsque le *normo-azimut* ou, simplement, l'*azimut* φ est nul. Elles dégénèrent en deux droites parallèles à OZ' quand on a $\operatorname{tg} \varphi = -\frac{g'}{f}$ (1').

Dans le cas général, les asymptotes de ces hyperboles ont pour équations communes

$$X' = 0, \quad \frac{X'}{Z'} = -\frac{2(f \sin \varphi + g' \cos \varphi)}{h' \sin 2\varphi}.$$

Si donc on désigne, comme ci-dessus, par $2I_{p,\varphi}$ l'angle obtus de ces asymptotes, on aura $\frac{X'}{Z'} = \operatorname{tg} 2I_{p,\varphi}$ et, par suite,

$$(15) \quad \operatorname{tg}^2 I_{p,\varphi} - \frac{h' \sin 2\varphi}{f \sin \varphi + g' \cos \varphi} \operatorname{tg} I_{p,\varphi} - 1 = 0.$$

Quand $\varphi = \frac{\pi}{4}$, il vient simplement

$$\operatorname{tg}^2 I_p - \frac{h' \sqrt{2}}{f + g'} \operatorname{tg} I_p - 1 = 0,$$

résultat connu (4').

Ceci posé, rappelons que c'est cette dernière équation qui nous a fourni les axes de figure OA , OB des hyperboles *médianes* (1'). La précédente dont les racines sont, elles aussi, réciproques et de signe contraire, nous fournira donc, de son côté, les axes de figure OA_p , OB_p des hyperboles conjuguées *azimutales* (14). Dans les deux cas, du reste, c'est à la racine positive exclusivement que correspondent OA et OA_p .

Que cette seconde direction OA_p puisse, à l'exemple de OA , être qualifiée d'axe azimutal de polarisation maximum, cela résulte d'abord de ce que OA et OA_p jouissent en commun de propriétés identiques vis-à-vis de la double série des cônes de Malus qui les concernent (ainsi que nous le ferons voir

(1') On remarquera que dans le second intervalle, c'est le *symétrique* du prolongement du rayon conjugué qui, seul, peut exister *physiquement* au-dessous du plan réfléchissant.

dans un travail ultérieur); mais, c'est encore ce que nous sommes en droit de conclure, soit de ce qui précède, soit surtout des considérations que voici :

Observons qu'entre deux directions conjuguées quelconques I_φ et J_φ , prises dans les hyperboles (14), on a la relation

$$(16) \quad \frac{\sin(I_\varphi + J_\varphi)}{\sin I_\varphi \sin J_\varphi} = \cot I_\varphi + \cot J_\varphi = -\frac{h' \sin 2\varphi}{f \sin \varphi + g' \cos \varphi} = -m_\varphi,$$

laquelle *généralise* déjà, à un nouveau point de vue (n° 2), la loi ordinaire des cotangentes, puisque, pour $\varphi = \frac{\pi}{4}$, elle devient (3) :

$$\frac{\sin(I + J)}{\sin I \sin J} = \cot I + \cot J = -\frac{h' \sqrt{2}}{f + g'} = -m.$$

Mais il y a plus : Si, dans cette relation (16), on pose $J_\varphi = I_\varphi \pm \frac{\pi}{2}$, on en déduira

$$\operatorname{tg} 2I_{\varphi,\varphi} = -\frac{2(f \sin \varphi + g' \cos \varphi)}{h' \sin 2\varphi},$$

valeur qui, rappelons-le, entraîne l'équation (15) ci-dessus.

Faisant $\operatorname{tg} I_{\varphi,\varphi} = n_\varphi$ dans cette dernière, elle prend la forme

$$(17) \quad n_\varphi - \frac{1}{n_\varphi} = m_\varphi = \frac{h' \sin 2\varphi}{f \sin \varphi + g' \cos \varphi},$$

ce qui est l'extension manifeste de notre formule initiale

$$n - \frac{1}{n} = m = \frac{h' \sqrt{2}}{f + g'},$$

correspondante à $\varphi = \frac{\pi}{4}$.

De tous ces résultats on conclut à nouveau que la direction OA_φ , définie par la condition brewstérienne *généralisée* $\operatorname{tg} I_{\varphi,\varphi} = n_\varphi$, est bien véritablement un axe azimutal de polarisation maximum.

Pour prévenir toute ambiguïté, nous dirons que les quantités n et m , d'une part, n_φ et m_φ , d'autre part, sont respectivement les indices et les modules *médians* ou *azimutaux* d'une

substance bi-réfringente quelconque donnée. On peut légitimement penser que ces dernières quantités n_φ , m_φ pourraient être utilisées aussi dans les phénomènes de la lumière et de la chaleur *diffuses*; mais nous ne saurions insister ici sur ce point.

G. II. Lieu géométrique des axes azimutaux de polarisation maximum. — Ce lieu n'est autre que celui des axes de figure des hyperboles azimutales (14); d'où l'on prévoit qu'il nous donnera simultanément, et les axes proprement dits de polarisation maximum OA_φ , et leurs conjugués OB_φ .

Soient (X, Y, Z) les coordonnées d'un point quelconque M de OA_φ , par exemple; nous aurons, par rapport au premier trièdre OXYZ,

$$\frac{Y}{X} = \lg \varphi, \quad \frac{\sqrt{X^2 + Y^2}}{Z} = \lg I_{p,\varphi}.$$

Substituant dans (15), on trouve pour le lieu cherché

$$(18) \quad (X^2 + Y^2 - Z^2)(g'X + fY) - 2h'XYZ = 0.$$

C'est un cône du 3^e degré formé d'une nappe à directrice finie et d'une nappe à directrice infinie asymptote à un plan.

La première de ces nappes est le lieu exclusif de OA_φ ; l'autre, celui de OB_φ .

Dans le cas particulier où $f = g' = h''$, l'équation précédente se décompose en

$$(18') \quad \begin{cases} X^2 + Y^2 - YZ - ZX = 0, \\ X + Y + Z = 0, \end{cases}$$

et représente ainsi : 1^o un cône oblique à base circulaire renfermant parmi ses génératrices l'axe OZ et la bissectrice $X = Y = Z$; 2^o le plan mené par l'origine perpendiculairement à cette dernière droite. C'est d'ailleurs à ce plan *iso'd* que se réduit actuellement la nappe infinie.

Indiquons, en peu de mots, la forme du cône général primitif (18) et, pour cela, coupons-le horizontalement par

le plan $Z = 1$, par exemple. Rapportée aux coordonnées polaires r et φ , la courbe d'intersection pourra s'écrire

$$(19) \quad r^2 - \frac{h' \sin 2\varphi}{f \sin \varphi + g' \cos \varphi} r - 1 = 0,$$

d'où l'on conclut, d'après (15), que $r = n_\varphi$, ce qui veut dire que le rayon vecteur de la courbe (19) a pour mesure l'indice azimutal qui correspond à son angle polaire.

Comme il était facile de le prévoir, la courbe (19) comprend d'abord un ovale passant par l'origine et interceptant sur OX et OY des segments égaux à l'unité. Elle comprend, en outre, une branche infinie dont l'asymptote a pour éléments essentiels

$$\operatorname{tg} \varphi_a = -\frac{g'}{f}, \quad q = -\frac{2fg'h'}{(f^2 + g'^2)^{\frac{3}{2}}}.$$

Dans le cas où $f = g'$, le lieu devient symétrique par rapport à la bissectrice $X = Y$, et si l'on a enfin $f = g' = h'$, on peut lui donner la forme

$$\left[r - \sqrt{2} \cos \left(\frac{\pi}{4} - \varphi \right) \right] \left[r + \frac{1}{\sqrt{2} \cos \left(\frac{\pi}{4} - \varphi \right)} \right] = 0.$$

Il se compose alors d'un cercle et d'une droite réciproques l'un de l'autre, le pôle d'inversion étant l'origine.

7. III. Cône de première réfraction. — Ce cône, lieu du rayon conjugué-hyperbolique réfracté, est évidemment un cône de révolution d'angle J autour de OZ dans le cas des substances homogènes.

Cherchons son équation dans le cas plus général qui nous occupe. Il suffit pour cela de faire $\operatorname{tg} \varphi = \frac{Y}{X}$ et $\cot J_\varphi = -\frac{Z}{\sqrt{X^2 + Y^2}}$ dans (16), et il vient ainsi le cône du quatrième ordre

$$(X^2 + Y^2)(g'X + fY)^2 - [2h'XY - (g'X + fY)Z]^2 \operatorname{tg}^2 I = 0$$

(après avoir convenablement remplacé I_φ par I).

Rapporté au trièdre médian $OX'Y'Z'$ et coupé par le plan de profil $Y' = 0$, ce cône fournit, pour $I = I_p = \frac{\pi}{2}$, notamment, la génératrice-limite

$$\frac{X'}{Z'} = \frac{f + g'}{h' \sqrt{2}} = \lg J_i = \frac{1}{m},$$

ce qui, d'après le n° 1, est parfaitement exact.

V

Étude du normo-conjugué du rayon de première réfraction dans les plans principaux de l'ellipsoïde générateur de la surface de l'onde de Fresnel.

8. Il importe de rappeler ici que, dans notre précédent Mémoire, la surface des ondes réfléchies Σ_1 se trouvait rapportée à trois *surfaces* minima tangentes à l'origine aux faces du trièdre mobile $WXYZ$, tandis que, dans le Mémoire antérieur, la surface de Fresnel était rapportée à trois *pseudo-surfaces* minima tangentes aux faces du même trièdre.

On peut, d'après cela, se demander si à deux directions *conjuguées* prises dans l'hyperboloïde générateur de la première de ces surfaces ne correspondraient pas deux directions *pseudo-conjuguées* dans l'ellipsoïde générateur de la seconde.

Voici de quelle manière le calcul répond à cette induction :

Considérons les deux coniques suivantes :

$$(a) \quad p'Z^2 - (r' - p)ZX - rX^2 + 1 = 0,$$

$$(b) \quad r'Z^2 + 2p'ZX + pX^2 - 1 = 0,$$

dont la première représente l'indicatrice de la pseudo-surface

coordonnée quelconque \mathcal{F}' tangente au plan des ZX, et la seconde, la section faite dans l'ellipsoïde générateur

$$(20) \quad pX^2 + q'Y^2 + r'Z^2 + 2r'YZ + 2p'ZX + 2qXY - 1 = 0$$

de la surface de Fresnel supposée orientée d'une façon arbitraire autour de l'origine.

Entre les coniques (a) et (b), on peut établir la proposition suivante :

THÉORÈME. — *Lorsque la pseudo-surface coordonnée \mathcal{F}' , au lieu d'être quelconque, devient une pseudo-surface minima, la direction pseudo-conjuguée OL'' d'une direction donnée OL' prise dans la conique (a) devient simultanément la direction normo-conjuguée de cette même direction OL' prise dans la conique (b).*

Par direction normo-conjuguée, nous entendons la perpendiculaire à la direction conjuguée.

Pour démontrer ce théorème, force nous est de renvoyer le lecteur à notre Mémoire sur les congruences de droites ⁽¹⁾. Il y verra (n° 14) qu'à la notation près, entre la direction OL' et sa pseudo-conjuguée OL'' , on a, sur le plan des XY, la relation générale

$$(c) \quad q - (p\mu'' - q'\mu') - p'\mu'\mu'' = 0,$$

les coefficients angulaires μ' et μ'' désignant les rapports $\frac{Y'}{X'}$, $\frac{Y''}{X''}$.

Il s'ensuit que, sur le plan des ZX, on a la relation analogue

$$(d) \quad p' - (r'\mu' - p\mu'') - r\mu'\mu'' = 0,$$

μ et μ' désignant ici les rapports $\frac{X'}{Z'}$, $\frac{X''}{Z''}$.

Cette seconde formule suppose \mathcal{F}' quelconque, tout comme la première supposait \mathcal{F} quelconque aussi. Mais admettons que \mathcal{F}' , notamment, devienne une pseudo-surface minima.

(1) *Bulletin de la Société mathématique de France*, t. XVI.

On devra avoir, comme condition nécessaire et suffisante de ce fait, $p'' = r$ (I, n° 2), d'où résultera pour (d) la nouvelle forme

$$(d') \quad p'' - (r''\mu'' - p\mu') - p''\mu'\mu'' = 0.$$

On sait, d'autre part, que la relation qui lie deux directions conjuguées OL' , OL'_1 ou μ' , μ'_1 dans la conique (b) est la suivante :

$$r'' + p''(\mu' + \mu'_1) + p\mu'\mu'_1 = 0.$$

Changeons-y μ'_1 en $-\frac{1}{\mu'_1}$ ou mieux en $-\frac{1}{\mu''}$ afin de passer de la direction conjuguée OL'_1 à la direction normo-conjuguée OL'' , il viendra

$$p'' - (r''\mu'' - p\mu') - p''\mu'\mu'' = 0,$$

ce qui ne diffère pas de la relation (d'). Le théorème se trouve donc démontré.

En vue de ses applications, nous poserons $\mu' = \frac{X'}{Z'} = \operatorname{tg} J'$ et $\mu'' = \frac{X''}{Z''} = \operatorname{tg} J''$. La formule (d') pourra alors être remplacée par celle-ci :

$$(21) \quad \cot J'' = \frac{r'' \cot J' + p''}{p'' \cot J' + p},$$

dans laquelle les angles J' et J'' sont tous deux comptés à partir de OZ , positifs à droite et négatifs à gauche.

9. Application. — Supposons tout d'abord que, dans (20), on ait $r' = p'' = q = 0$; l'ellipse (b) deviendra l'ellipse principale

$$(b') \quad \frac{Z^2}{c^2} + \frac{X^2}{a^2} = 1,$$

et la relation (21) prendra la forme simple

$$\cot J'' = \frac{r'}{p} \cot J' = \frac{a^2}{c^2} \cot J',$$

qu'il est d'ailleurs facile de vérifier directement.

1° Donnons d'abord à J' des valeurs positives.— On sait qu'il faut les prendre dans l'angle ZOX , à droite de OZ , et nous pouvons ajouter ici qu'il en est encore de même pour l'angle I lorsqu'on l'emploie comme variable indépendante. Cela étant, soit S le rayon incident donné, R' le rayon conjugué-hyperbolique qui lui correspond. Entre les angles $ZOS = I$ et $Z'OR' = J'$, on a la relation $\cot J' - \cot I = m$, avec cette particularité toutefois que le rayon incident S ayant pris ici la place du rayon réfléchi S' , on devra considérer J' comme variant en sens contraire du sens assigné à J dans la formule ordinaire $\cot J - \cot I = m$.

Cette réserve faite, pour construire, dans le cas général, le normo-conjugué R' du rayon de première réfraction R , il suffira d'abaisser du centre O la perpendiculaire $O\pi$ sur la tangente menée en μ à l'ellipse génératrice principale (fig. 3).

(α) Lorsqu'on a $J' = I = 0$, c'est-à-dire sous l'incidence normale, il vient

$$(23) \quad \cot J' = \frac{a^2 + c^2 \operatorname{tg}^2 \theta}{(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta}.$$

Le rayon R' prend alors la direction R'_0 perpendiculaire à la tangente menée à l'ellipse par le point ν situé sur OZ .

(β) Si la substance bi-réfringente que l'on considère est telle que son angle-limite (ordinaire) J'_0 soit plus grand que θ , il sera permis, mais alors seulement, d'envisager le cas où l'on aurait $J' = 0$. Or, de la formule (22) on tire, pour cette hypothèse, $J' = J'_0 = \theta$, ce qui exprime que les deux rayons R' et R'' se *superposent* le long du demi petit axe OC' .

(γ) Lorsque $J' = J'_0$, c'est-à-dire sous l'incidence rasante, $\cot J'$ devient égal au *module* m , et l'on a

$$(24) \quad \cot J'_0 = \frac{m(a^2 + c^2 \operatorname{tg}^2 \theta) + (a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta}{m(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta + (c^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \theta)},$$

en désignant par J'_0 l'angle-limite (extraordinaire) *de gauche*, par rapport à la normale OZ .

(δ) Enfin si, dans (22), on pose $J' = I$ et qu'on substitue

à $\cot J'$ sa valeur $\cot I + m$; on en déduira une équation du second degré en $\cot I$ ou en $\cot J'$ dont les racines feront connaître toutes les directions pour lesquelles R' se met sur le prolongement de S .

2° Donnons maintenant à J' des valeurs négatives, à gauche de OZ .

(α') La première valeur remarquable qu'on ait à lui attribuer correspond à $J' = 0$. On la tire de la formule

$$(25) \quad -\cot J' = \frac{c^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \theta}{(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta}.$$

Le rayon R' prend, dans ce cas, la direction R'_0 qui passe par le point de contact H de la tangente horizontale à l'ellipse. — Quant à l'incidence correspondante, la formule $\cot I = \cot J' - m$ la fera connaître immédiatement.

(β') Lorsque l'angle-limite J'_l est, en valeur absolue, supérieur à $\frac{\pi}{2} - \theta$, il est permis de poser $J' = \theta - \frac{\pi}{2}$ et l'on trouve $J' = J'_l$, ce qui veut dire que R' et R'' se superposent le long du demi grand axe OA .

(γ') Pour $J' = -J'_l$, il vient

$$(26) \quad \cot J'_l = \frac{m(a^2 + c^2 \operatorname{tg}^2 \theta) - (a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta}{m(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta - (c^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \theta)},$$

formule analogue à (24) et qui nous conduit à qualifier J'_l d'angle-limite (extraordinaire) *de droite*, du rayon R'' .

Une discussion identique à la précédente pourrait être faite dans les plans principaux des YZ et des XY ; nous ne nous y arrêtons pas. Disons seulement que si l'on pose

$$(27) \quad \frac{b}{c} = h_1, \quad \frac{c}{a} = h_2, \quad \frac{a}{b} = h_3,$$

ce qui, remarquons-le, établit entre ces trois rapports *axiaux*, la relation $h, h_1, h_2 = 1$, on aura, pour remplacer (22), la formule équivalente

$$(22') \quad \cot J' = \frac{(1 + h_2^2 \operatorname{tg}^2 \theta) \cot J' + (1 - h_2^2) \operatorname{tg} \theta}{(1 - h_2^2) \operatorname{tg} \theta \cot J' + (h_2^2 + \operatorname{tg}^2 \theta)},$$

puis, deux autres analogues : la première en h_1^2 , la seconde en h_2^2 pour correspondre aux plans principaux des YZ et des XY.

10. Rappelons en terminant que lorsque $a = b$, l'ellipsoïde générateur

$$(28) \quad \frac{X^2}{a^2} + \frac{Y^2}{b^2} + \frac{Z^2}{c^2} = 1$$

est un ellipsoïde de révolution (aplati) autour de CC'; et comme alors le rayon normo-conjugué R' est plus rapproché de cet axe que le rayon conjugué R', le cristal peut être dit, d'après Biot ou Fresnel, *attractif* ou *positif*. Tel est, par exemple, le cas du quartz.

Au contraire, lorsqu'on a $b = c$, l'ellipsoïde précédent est de révolution (allongé) autour de AA'; et comme R' se trouve, dans cette hypothèse, plus éloigné de cet axe que R', le cristal peut être dit *répulsif* ou *négatif*. C'est le cas du spath d'Islande, par exemple.

Ajoutons enfin que, dans les deux cas, l'axe de révolution est commun et à l'ellipsoïde et à la surface des ondes de seconde réfraction (ou de Fresnel) correspondante.

VI

Cas général où le rayon normo-conjugué-elliptique n'appartient plus au plan d'incidence. — Cône de deuxième réfraction correspondant.

11. Lorsque, au lieu d'appartenir à un plan principal, le rayon incident S suivra une direction quelconque de l'espace, nous appellerons normo-conjugué de R' le rayon perpendiculaire au *plan diamétral* conjugué de sa direction; d'où l'on

voit que le cas que nous venons d'étudier ne sera, géométriquement du moins, qu'un cas particulier du nouveau.

Proposons-nous donc de calculer les cosinus directeurs (λ', μ', ν') du normo-conjugué R' , lorsque les cosinus (λ', μ', ν') de R' sont connus.

Pour cela, représentons par $\varphi(X, Y, Z)$ l'ensemble des termes du second degré pris dans l'ellipsoïde (20). Le plan diamétral conjugué de R' ayant pour équation

$$X\varphi'_{\lambda'} + Y\varphi'_{\mu'} + Z\varphi'_{\nu'} = 0,$$

les cosinus directeurs de la normale à ce plan auront pour valeur

$$(29) \quad \frac{\lambda'}{\varphi'_{\lambda'}} = \frac{\mu'}{\varphi'_{\mu'}} = \frac{\nu'}{\varphi'_{\nu'}} = \frac{1}{\sqrt{\varphi'^2_{\lambda'} + \varphi'^2_{\mu'} + \varphi'^2_{\nu'}}},$$

ou, plus explicitement,

$$(29') \quad \frac{\lambda'}{p\lambda' + q\mu' + p'\nu'} = \frac{\mu'}{q\lambda' + q'\mu' + r'\nu'} = \frac{\nu'}{p''\lambda' + r'\mu' + r''\nu'}.$$

D'autre part, on a

$$(30) \quad \begin{cases} \lambda' = \cos \varphi' \sin J', & \mu' = \sin \varphi' \sin J', & \nu' = \cos J', \\ \lambda'' = \cos \varphi'' \sin J'', & \mu'' = \sin \varphi'' \sin J'', & \nu'' = \cos J'', \end{cases}$$

en désignant par φ', φ'' les azimuts et par J', J'' les angles de première et de seconde réfraction correspondants à R' et à R'' .

On peut donc écrire équivalement

$$(29'') \quad \frac{\cos \varphi'}{p'} = \frac{\sin \varphi'}{\sin J'} = \frac{\cot J'}{R'},$$

à condition de faire

$$(31) \quad \begin{cases} \frac{p'}{\sin J'} = p' \cot J' + (p \cos \varphi' + q \sin \varphi'), \\ \frac{\sin \varphi'}{\sin J'} = r' \cot J' + (q \cos \varphi' + q' \sin \varphi'), \\ \frac{R'}{\sin J'} = r' \cot J' + (p' \cos \varphi' + r' \sin \varphi'). \end{cases}$$

On en déduit, pour les nouvelles inconnues φ' et J' qui fixent dans l'espace la direction R' , les formules générales

$$(32) \quad \cot \varphi' = \frac{p'}{q'}, \quad \cot J' = \frac{n'}{\sqrt{p'^2 + q'^2}},$$

en observant toutefois que, puisque c'est S et non pas R' qui sera habituellement donné par ses coordonnées φ' et I , on passera sans peine de I à J' par la relation connue $\cot J' = \cot I + m$, et cela dans le plan normo-azimutal commun φ' .

Comme vérification, supposons que l'on ait $\varphi' = 0$ avec $q = r' = 0$; il viendra alors

$$\varphi'' = 0, \quad \cot J' = \frac{r' \cot J' + p'}{p' \cot J' + p'},$$

ce qui nous fait retomber précisément sur la formule (21).

12. Écart des rayons R' et R'' . — D'après la suite des rapports égaux (29'), l'angle que forment entre eux ces deux rayons s'obtiendra en observant que

$$\frac{\lambda' \lambda'' + \mu' \mu'' + \nu' \nu''}{\lambda' \varphi'_{\lambda'} + \mu' \mu'_{\mu'} + \nu' \varphi'_{\nu'}} = \frac{\cos(R', R'')}{2\varphi(\lambda', \mu', \nu')} = \frac{1}{\sqrt{\varphi'^2_{\lambda'} + \varphi'^2_{\mu'} + \nu'^2_{\nu'}}},$$

d'où l'on tire $\cos(R', R'')$ et, par suite, l'angle (R', R'') lui-même.

Le maximum d'écart a lieu manifestement dans le plan principal des ZX et a pour valeur $E = \frac{\pi}{2} - \vartheta$, en désignant par ϑ l'angle *aigu* des diamètres conjugués égaux de l'ellipse de section contenue dans ce plan. Il vient donc pour calculer cet angle

$$(E) \quad \cot E = \lg \vartheta = \frac{2ac}{a^2 - c^2} = \frac{2h_1}{1 - h_1^2}.$$

13. Cône de seconde réfraction. — Si l'on observe que, pour toute direction du rayon R' , on a, en valeur et en

signe (30),

$$\frac{\cos \varphi'}{X'} = \frac{\sin \varphi'}{Y'} = \frac{\cot J'}{Z'},$$

puis qu'on élimine φ' dans les dénominateurs des rapports (29'), on obtiendra, comme résultat, le lieu que décrit le normo-conjugué R' pendant que les rayons S ou R' accomplissent une révolution entière autour de la normale sous les angles respectifs I et J' supposés *constants*. On trouve ainsi le cône du second ordre

$$(33) \quad \left\{ \begin{array}{l} (GX' + HY' + KZ')^2 + (G'X' + H'Y' + K'Z')^2 \\ - (G'X' + H'Y' + K'Z')^2 \lg^2 J' = 0. \end{array} \right.$$

Dans cette équation, les fonctions binômes G, H, K, G', ... ont sans doute les valeurs qui leur ont été assignées (I, n° 12), savoir :

$$\begin{array}{lll} G = q'r' - r'q', & H = r'p' - p'r', & K = p'q' - q'p'; \\ \dots\dots\dots & \dots\dots\dots & \dots\dots\dots \end{array}$$

mais on devra y tenir compte des conditions minima prises sous l'une ou l'autre des formes équivalentes

$$\begin{array}{lll} (\mu) & r' = q', & p' = r, \quad q = p', \\ (\nu) & K' = H', & G' = K, \quad H = G', \end{array}$$

ce qui, remarquons-le, permet, comme conséquence, d'écrire aussi

$$(33') \quad \left\{ \begin{array}{l} (GX' + G'Y' + G'Z')^2 + (HX' + H'Y' + K'Z')^2 \\ - (KX' + K'Y' + K'Z')^2 \lg^2 J' = 0. \end{array} \right.$$

Nous conviendrons d'appeler *cône de deuxième réfraction* ce lieu géométrique (33) ou (33') du rayon R'.

14. Application. — On sait que, par trois rotations successives $HOX = \psi$, $HOX' = \varpi$ et $ZOZ' = \theta$, effectuées (comme on le suppose d'ordinaire) dans le sens *direct*, on peut amener un trièdre tri-rectangle $OXYZ$ à coïncider avec un autre trièdre

tri-rectangle quelconque $OX'Y'Z'$, pourvu que la disposition des arêtes soit la même dans les deux. C'est le problème que résolvent analytiquement les formules d'Euler.

Concevons ces formules écrites et résolvons-les par rapport aux variables X' , Y' , Z' qui entrent dans les seconds membres; nous aurons ainsi les formules de transformation inverses :

$$\begin{aligned} X' &= X (\cos \varpi \cos \psi - \sin \varpi \sin \psi \cos \theta) \\ &\quad + Y (\cos \varpi \sin \psi + \sin \varpi \cos \psi \cos \theta) + Z \sin \varpi \sin \theta; \\ Y' &= X (\sin \varpi \cos \psi + \cos \varpi \sin \psi \cos \theta) \\ &\quad - Y (\sin \varpi \sin \psi - \cos \varpi \cos \psi \cos \theta) + Z \cos \varpi \sin \theta; \\ Z' &= X \sin \psi \sin \theta - Y \cos \psi \sin \theta + Z \cos \theta, \end{aligned}$$

que nous préférons, pour la question présente du moins, aux formules en apparence plus simples

$$X' = \alpha X + \beta Y + \gamma Z,$$

.....

Ces remarques faites, soit

$$\frac{X'^2}{a'^2} + \frac{Y'^2}{b'^2} + \frac{Z'^2}{c'^2} = 1$$

l'ellipsoïde générateur de la surface de l'onde de Fresnel rapporté au second système d'axes. Si l'on substitue dans son équation les valeurs précédentes et qu'on identifie la nouvelle équation avec l'équation générale (20), on trouvera immédiatement pour expressions des paramètres p , q' , r' , r' , p' , q ,

$$(34) \quad \left\{ \begin{aligned} p &= \frac{1}{a^2} (\cos \varpi \cos \psi - \sin \varpi \sin \psi \cos \theta)^2 \\ &\quad + \frac{1}{b^2} (\sin \varpi \cos \psi + \cos \varpi \sin \psi \cos \theta)^2 + \frac{1}{c^2} \sin^2 \psi \sin^2 \theta, \\ &\quad \dots\dots\dots \end{aligned} \right.$$

Il n'y a plus qu'à introduire ces valeurs dans la relation (32) pour en déduire, dans chaque cas, les inconnues φ' et J' . Mais il est évident qu'il sera toujours possible de simplifier notable-

ment leurs expressions en profitant de cette circonstance que la position du premier trièdre est arbitraire. Ainsi, en égalant soit à zéro, soit à $\pm \frac{\pi}{2}$, l'un au moins des angles ψ , ϖ , θ , on n'aura plus à considérer que six cas distincts dont le calcul sera beaucoup moins prolix, comme on va en juger, du reste, par les deux suivants :

1° *Cas où $\theta = 0$.* — Les axes OZ , OZ' coïncidant, par hypothèse, entre eux et avec le rayon c de l'ellipsoïde, les rayons a et b se trouvent nécessairement dans le plan des XY , mais avec une orientation quelconque. Posant, pour abrégé, $\varpi + \psi = \chi$, on trouve

$$(34') \quad \begin{cases} p = \frac{\cos^2 \chi}{a^2} + \frac{\sin^2 \chi}{b^2}, & r' = \frac{1}{c^2}, & r' = p' = 0, \\ q' = \frac{\sin^2 \chi}{a^2} + \frac{\cos^2 \chi}{b^2}, & q = -\left(\frac{1}{b^2} - \frac{1}{a^2}\right) \sin \chi \cos \chi. \end{cases}$$

Et comme ici ϖ et ψ sont tous deux arbitraires, il en est de même de χ . On peut donc faire $\chi = 0$; d'où l'on conclut aisément (27), pour les inconnues φ' et J' ,

$$\cot \varphi' = \frac{1}{h_3^2} \cot \varphi', \quad \cot J' = \frac{1}{h_3^2} \frac{\cot J'}{\sqrt{1 + (h_3^4 - 1) \sin^2 \varphi'}}.$$

Lorsque $\varphi' = 0$, il vient $\varphi' = 0$, avec $\cot J' = \frac{1}{h_3^2} \cot J'$, résultat connu (n° 9). De même, pour $a = b$ ou $h_3 = 1$, on a $\varphi' = \varphi'$ et encore $\cot J' = \frac{1}{h_3^2} \cot J'$.

Quant au cône de seconde réfraction (33), il se réduit à

$$a^4 X'^2 + b^4 Y'^2 - c^4 \operatorname{tg}^2 J' \cdot Z'^2 = 0.$$

Sa section par le plan $Y' = 0$ donne les deux directions symétriques

$$\frac{Z'}{X'} = \cot J' = \pm \frac{a^2}{c^2} \cot J' = \pm \frac{1}{h_3^2} \cot J',$$

dont l'une correspond aux incidences positives, l'autre aux incidences négatives.

2° Cas où $\alpha = \frac{\pi}{2}$. — C'est le cas où la trace OH coïncide avec le prolongement OY'. On a alors

$$(34') \quad \left\{ \begin{aligned} p &= \frac{\sin^2 \psi \cos^2 \theta}{a^2} + \frac{\cos^2 \psi}{b^2} + \frac{\sin^2 \psi \sin^2 \theta}{c^2}, \\ q' &= \frac{\cos^2 \psi \cos^2 \theta}{a^2} + \frac{\sin^2 \psi}{b^2} + \frac{\cos^2 \psi \sin^2 \theta}{c^2}, \\ r' &= \frac{\sin^2 \theta}{a^2} + \frac{\cos^2 \theta}{c^2}, \\ r' &= - \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right) \cos \psi \sin \theta \cos \theta, \\ p' &= \left(\frac{1}{c^2} - \frac{1}{a^2} \right) \sin \psi \sin \theta \cos \theta, \\ q &= - \left(\frac{\cos^2 \theta}{a^2} - \frac{1}{b^2} + \frac{\sin^2 \theta}{c^2} \right) \sin \psi \cos \psi, \end{aligned} \right.$$

et le calcul s'achève de la façon indiquée pour le cas général, tant que ψ conserve une valeur quelconque.

Mais supposons que l'on prenne $\psi = 0$, ce qui fait coïncider OH avec OX et place OX' dans le plan des YZ. Remplaçons en outre θ par $-\theta$, afin de mettre, par cette rotation *inverse*, nos formules actuelles en harmonie complète avec celles du n° 9; on aura

$$(31') \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{p'}{\sin J'} &= \frac{1}{b^2} (1 + \operatorname{tg}^2 \theta) \cos \varphi', \\ \frac{q'}{\sin J'} &= \frac{1}{a^2 c^2} [(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta \cot J' + (c^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \theta) \sin \varphi'], \\ \frac{r'}{\sin J'} &= \frac{1}{a^2 c^2} [(a^2 + c^2 \operatorname{tg}^2 \theta) \cot J' + (a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta \sin \varphi']. \end{aligned} \right.$$

Il ne reste qu'à substituer ces valeurs dans (32) pour que la question soit complètement résolue.

En particulier, lorsque $\varphi' = \frac{\pi}{2}$, φ' vaut aussi $\frac{\pi}{2}$, puisque p' est alors nul. Les deux rayons R' et R' appartiennent ensemble

au plan des $Z'X'$, qui est actuellement un plan principal. On a d'ailleurs dans ce dernier plan

$$\cot J' = \frac{(a^2 + c^2 \operatorname{tg}^2 \theta) \cot J' + (a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta}{(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta \cot J' + (c^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \theta)},$$

valeur qui coïncide avec celle (22) trouvée par un calcul direct.

Pour obtenir sous sa forme la plus avantageuse le cône de deuxième réfraction (33), il convient de changer, ici encore, θ en $-\theta$, puis Y' en X' et X' en $-Y'$, ce qui donne

$$(33') \left\{ \begin{aligned} &[(a^2 + c^2 \operatorname{tg}^2 \theta) X' - (a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta \cdot Z']^2 + b^2 (1 + \operatorname{tg}^2 \theta) Y'^2 \\ &- [(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta X' - (c^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \theta) Z']^2 \operatorname{tg}^2 J' = 0. \end{aligned} \right.$$

Lorsque $J' = 0$, on a (23) la génératrice OR' , (fig. 3) ou

$$Y' = 0, \quad \frac{Z'}{X'} = \cot J' = \frac{a^2 + c^2 \operatorname{tg}^2 \theta}{(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta}.$$

Pour $Y' = 0$ et $J' = J'_i$, il vient

$$\frac{Z'}{X'} = \cot J'_i = \frac{m(a^2 + c^2 \operatorname{tg}^2 \theta) \pm (a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta}{m(a^2 - c^2) \operatorname{tg} \theta \pm (c^2 + a^2 \operatorname{tg}^2 \theta)},$$

ce qui nous fait retrouver simultanément les deux angles-limites (extraordinaires) J'_i ou (24), J'_e ou (26).

L'accord est donc complet avec les calculs directs du n° 9.

Nous ferons observer en finissant que le cas particulier de $\theta = \frac{\pi}{2}$ peut se déduire de celui qui précède, à condition d'y changer θ en π , ψ en $\psi - \frac{\pi}{2}$, b^2 en c^2 et *vice versa*, sans toucher aux termes qui contiennent a^2 .

VII

Y a-t-il identité de direction entre le rayon réfracté extraordinaire que la nature produit et le rayon normo-conjugué-elliptique précédent?

15. Nous procéderons comme nous l'avons déjà fait pour le rayon conjugué-hyperbolique R' , en exposant quelques-unes des raisons qui nous portent à admettre cette identité :

1° Si l'on remonte à la discussion développée au n° 9, on reconnaîtra tout aussitôt qu'elle offre les plus grandes analogies avec celles que les auteurs consacrent, pour le même cas, au rayon extraordinaire d'Huyghens, R . Mais la nôtre présente cette particularité que ses formules sont beaucoup plus simples, étant toutes rationnelles et, par-dessus tout, homogènes, comme il convient que soit du reste toute formule qui n'a trait qu'à des directions.

Sans nous attarder outre mesure à ces avantages *théoriques* évidents, examinons si les conséquences qui en découlent sont ou corroborées ou démenties par les faits.

2° Choisissons pour cela le spath d'Islande et faisons, avant tout, quelques remarques générales sur ce cristal.

On sait que son indice ordinaire relatif à la raie D du spectre, par exemple, a pour valeur $n = 1,65846$. On en conclut, pour le module correspondant m ou $n - \frac{1}{n}$, la valeur approchée 1,05547; mais si l'on applique à n les formules de correction indiquées (n° 4, note), on parviendra, pour ce même module, à la valeur beaucoup plus exacte $m = 1,05796$. — D'autre part, on a aussi $\cot J_1 = m$; il vient donc pour l'angle-limite (ordinaire) du spath, calculé d'après la loi des cotangentes, $J_1 = 43^\circ 23'$. — La relation usuelle $\sin R_1 = \frac{1}{n}$ fournit pour ce

même angle, il est essentiel de le rappeler, la valeur notablement inférieure $R_1 = 37^\circ 5'$.

Ce que nous venons de dire a trait à la première réfraction exclusivement. En ce qui concerne la seconde, il convient d'observer que le rapport $\frac{c}{a}$ ou h_1 , qui, dans notre théorie, est le seul paramètre utile à considérer, lorsqu'il s'agit du moins des cristaux uniaxes négatifs (n° 10), devrait, en toute rigueur, être déduit de la formule simple : $\text{tg } J' = \frac{c^2}{a^2} \text{tg } J'$, dans laquelle J' et J'' seraient le résultat de mesures expérimentales directes. Mais, faute de données de ce genre, nous accepterons les nombres suivants, dus à Malus, savoir : $a = 0,67417$, $c = 0,60447$, nombres desquels on peut tirer $\frac{c^2}{a^2} = h_1^2 = 0,80397$, en remarquant bien que cette quantité h_1^2 est de tout autre espèce que l'indice extraordinaire fourni par la relation $\sin R'_1 = \frac{1}{n}$, similaire de $\sin R_1 = \frac{1}{n}$.

Ces remarques faites, prenons un rhomboïde de spath taillé suivant ses faces de clivage. Son axe, que nous supposerons (*fig. 3*) situé dans l'angle ZOX' , fait avec ces faces un angle de $45^\circ 23' 20''$; d'où il suit que c'est là aussi la valeur de l'angle θ que le petit axe de l'ellipse génératrice fait avec OZ .

Cela étant, appliquons nos formules. — Si, dans (23), on pose $I = J' = 0$, on en déduira $J'' = 6^\circ 12' 30''$, valeur expérimentalement exacte, aux secondes près.

De même, en calculant (n° 12) le maximum d'écart E des rayons R' et R'' , on trouve $E = 6^\circ 14' 50''$, résultat exact, lui aussi, au même degré d'approximation.

Quant à la valeur de J' pour laquelle $J'' = 0$, on tire de (25) : $J' = 6^\circ 11' 30''$; d'où, en vertu de la loi des cotangentes, $I = 7^\circ 1'$. — La loi des sinus conduit de son côté, il est vrai, aux valeurs différentes $R' = 5^\circ 55' 10''$, $I = 9^\circ 49' 20''$; mais on pouvait prévoir qu'il devait en être ainsi.

Occupons-nous maintenant des deux angles-limites extraordinaires. — Des formules (24) et (26) on tire sans peine,

pour celui de gauche d'abord, $J'_i = 43^\circ 51'$; puis, pour celui de droite, $J'_i = 43^\circ 6'$, l'angle-limite *ordinaire* $J'_i = 43^\circ 23'$ se trouvant ainsi compris entre les deux, comme on devait s'y attendre. — Avec la loi des sinus, appuyée de la construction d'Huyghens, on arrive aux valeurs bien connues $R'_i = 42^\circ 57'$ et $R'_i = 35^\circ 20'$. Le premier de ces angles ne diffère de J'_i que d'un degré environ. Quant au dernier, il n'est, à notre avis, si petit que parce que $R_i = 37^\circ 5'$ devait nécessairement trouver place entre les deux.

3° Lorsque, dans la formule (22), on fait $\theta = 45^\circ$, hypothèse qui s'applique très sensiblement au spath pris dans les mêmes conditions physiques que ci-dessus, elle se réduit à

$$\frac{\operatorname{tg}(45^\circ - J')}{\operatorname{tg}(45^\circ + J')} = \frac{c^2}{a^2} = h_2^2,$$

ou, équivalentement, à

$$\frac{\operatorname{tg}(45^\circ + J')}{\operatorname{tg}(45^\circ - J')} = \frac{c^2}{a^2} = h_2^2.$$

Or, de $h_2 < 1$ on infère généralement, pour toute la valeur *positive* de J' et de J'' , que J' est inférieur à J'' , d'où l'on peut induire, si la géométrie ne suffisait à le prouver rigoureusement, que, même dans le cas où $\theta = 45^\circ 23' 20''$, le rayon R'' reste toujours plus éloigné de la *normale* que le rayon R' . — Les célèbres expériences de Malus sur le spath confirment pleinement ce résultat.

On peut aller plus loin. — Si l'on se reporte (n° 9) à l'équation du second degré à laquelle on arrive lorsqu'on veut que R'' se mette dans le prolongement de S , on verra (22) que, pour $\theta = 45^\circ$ et pour J' positif ou négatif, cette même équation se réduit à

$$\cot^2 J' + m \cot J' \mp \frac{a^2(m \pm 1) + c^2(m \mp 1)}{a^2 - c^2} = 0.$$

Substituant à m et à $\frac{c^2}{a^2}$ les valeurs rapportées plus haut, il vient, pour ce que l'on pourrait nommer l'angle de *redresse-*

ment du rayon R' , la valeur $I_1 = J'_1 = 19^\circ 43'$, laquelle est très voisine de la valeur exacte et est la seule des quatre qui soit physiquement acceptable.

Par des calculs très laborieux qui l'ont amené, dit-il, à résoudre par tâtonnements une équation du quatrième degré; Billet (II, p. 294) trouve, pour ce même angle, une moyenne de $15^\circ 56' 20''$, en conservant, il est vrai, à θ sa valeur plus approchée, $45^\circ 23' 20''$. Mais l'écart entre les deux rayons correspondants de sa solution étant, d'après lui, de $6^\circ 23' 10''$, se trouve par là même surpasser l'écart reconnu *maximum* de $8' 10''$?... Notre méthode, avouons-le, n'offre pas une pareille anomalie. L'écart n'y atteint, en effet, que $5' 10''$ entre J'_1 et J_1 .

4° On peut objecter que, lorsque dans les cristaux uniaxes, le plan d'incidence est perpendiculaire à l'axe, la section faite par ce même plan dans l'ellipsoïde générateur est un *cercle*; d'où il suit qu'à titre de normo-conjugué de R' le rayon R' doit coïncider avec lui *dans toutes les directions*, ce qui n'est pas expérimentalement vrai.

Pour répondre à cette difficulté, nous ferons observer que rien ne prouve d'abord que l'ellipsoïde soit identique à lui-même sur les diverses faces du cristal, et aussi que pour certaines directions R' ne redevienne pas le pseudo-conjugué (originale) de R' , au lieu d'en être le normo-conjugué.

Admettons cette hypothèse et choisissons à nouveau le spath comme exemple. Nous aurons $b = c$ ou $q' = r'$, et la conique de section par le plan des YZ (plan actuel d'incidence perpendiculaire à l'axe) devra s'écrire

$$r''(Y^2 + Z^2) + (r' + q')YZ = 1.$$

Or, pour que cette conique soit un cercle, il *suffit* d'avoir $r' = -q'$ et non pas $r' = q' = 0$, le paramètre r' étant ici tout à fait *indépendant* de l'équation de l'ellipsoïde générateur, laquelle n'exige après tout, pour sa forme *réduite* (seule en cause présentement), que les conditions

$$r' = -q', \quad p' = -r, \quad q = -p',$$

et non pas nécessairement celles-ci :

$$r' = q' = p' = r = q = p' = 0.$$

D'autre part, entre J' et J'' on a actuellement la relation pseudo-conjuguée

$$\cot J'' = \frac{r' \cot J' - r'}{r' \cot J' + r'}.$$

Posant $\frac{r'}{r'} = \pm \cot U$, elle se réduit à $J'' = J' \pm U$; et comme U n'est pas nul, les rayons R' et R'' ne coïncident pas.

Il n'en est pas de même pour les substances isotropes. Pour elles, en effet, on a toujours $r' = q' = 0$, d'où $J'' = J'$, ce qui exclut toute bifurcation.

5° Posons $\operatorname{tg} J' = \pm \frac{a}{c} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}}$; il viendra, d'après (21'),

$\operatorname{tg} J'' = \pm \frac{c}{a} \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{b^2 - c^2}}$. — Les seconds membres représentent respectivement les coefficients angulaires du lieu des centres des sections circulaires de l'ellipsoïde générateur (28) et les coefficients angulaires des axes optiques de la surface de Fresnel correspondante. Si donc on désigne par α_0 et ω_0 les angles que ces deux couples de directions font avec OZ , on aura

$$(35) \quad \cot \omega_0 = \frac{a^2}{c^2} \cot \alpha_0 = \frac{1}{h_1^2} \cot \alpha_0.$$

Cette formule signifie que lorsque le rayon de première réfraction R' suit l'un des diamètres conjugués des sections circulaires de l'ellipsoïde (28), son normo-conjugué ou le rayon de deuxième réfraction R'' suit, dans la surface de Fresnel, l'axe optique le plus voisin.

Comme exemple, considérons l'aragonite. D'après Rudberg, on a pour ce cristal, par rapport à la raie B du spectre,

$$\frac{1}{a} = 1,52749, \quad \frac{1}{b} = 1,67631, \quad \frac{1}{c} = 1,68061.$$

On en conclut : $\alpha_0 = 12^\circ 6'$ et $\omega_0 = 14^\circ 39'$, ces angles étant tous deux comptés à partir de OX .

Cela étant, supposons réalisé le dispositif si connu de la double expérience de Lloyd relative à ce que l'on nomme la réfraction conique soit intérieure, soit extérieure des cristaux à deux axes. Il y a lieu de se demander si, pour l'interprétation des phénomènes qui l'accompagnent, il est bien nécessaire de recourir à la surface de l'onde elle-même autrement que pour ce qui a trait à la coloration variable, à l'intensité, etc., des faisceaux de première et de deuxième réfraction produits, et si l'ellipsoïde générateur (28), joint à la formule (35) qui en exprime une des plus saisissantes propriétés, ne suffisent réellement pas à rendre compte du côté géométrique de l'expérience? — Les bornes que cette étude nous impose ne nous permettent pas d'aborder ici cette question délicate, qu'il nous suffira d'avoir réservée.

6° Tout ce que nous venons de dire suppose que les rayons R' et R'' restent ensemble dans le plan d'incidence et que ce plan est le plan principal des ZX . Dans le cas général où S et par conséquent R' étant quelconques, R'' n'appartient plus au plan SOR' , on n'est, que nous sachions, aucunement en désaccord avec les faits en appliquant à ce rayon la théorie exposée au § VI, c'est-à-dire en le considérant comme le normo-conjugué de R' par rapport au plan diamétral conjugué de sa direction. A l'aide de formules relativement simples et toujours homogènes, on saura calculer, dans chaque cas, les coordonnées J' et φ' de R'' en fonction de J' et φ' ou, préférablement, de I et φ' , qui sont des données plus pratiques, de façon à résoudre ainsi dans son intégrité et par une méthode aussi rigoureuse qu'abordable le beau problème de la seconde réfraction des trois principaux agents physiques : lumière, chaleur et électricité.

VIII

Résumé et Conclusion.

16. En supposant que dans la comparaison impartiale et approfondie de nos rayons géométriques conjugué ou normo-conjugué avec les deux rayons naturels réfractés correspondants, l'expérience donnât définitivement gain de cause aux deux premiers sur leurs analogues, qui sont le rayon ordinaire de Descartes et le rayon extraordinaire d'Huyghens, l'économie tout entière de la radiation des principaux agents physiques en résulterait comme conséquence immédiate. Qu'il nous soit permis d'en tracer ici une rapide esquisse.

Imaginons qu'un faisceau de rayons solaires (S) tombe sur une surface réfléchissante. Un ébranlement uniforme se produira aussitôt en chacun des points de rencontre du faisceau avec la surface. Considérons un de ces points. — Dans l'hyperboloïde générateur dont il est le centre, l'hyperbole médiane ou de profil est tout d'abord équilatère; et, sans revenir ici sur ce qui a été déjà dit à son endroit, la loi de réflexion, que l'on sait être la même pour la lumière, la chaleur et l'électricité (Hertz), se trouve pour ainsi dire, dès le premier choc, en pleine activité.

Admettons maintenant qu'une partie du faisceau primitif puisse pénétrer dans la seconde substance. L'asymptote horizontale de l'hyperbole médiane s'inclinera soudain d'un certain angle dépendant de la nature de cette substance. Au même moment on verra s'isoler un pinceau réfracté (R') dont chaque rayon sera, suivant l'incidence, ou le conjugué ou le prolongement du conjugué de l'un de ceux qui composent déjà le rayon réfléchi.

Dans le cas particulier où les couches à traverser se trouveront

avoir subi une déformation mécanique accidentelle ou seront cristallisées, il pourra arriver que le pinceau (R') se dédouble et qu'un nouveau pinceau (R'') émane de lui de telle façon que chacun de ses rayons R' soit le normo-conjugué, voire, par extension casuelle, le pseudo-conjugué seulement du rayon R' qui lui correspond dans l'*ellipsoïde* générateur de la surface de Fresnel, ou une quadrique avoisinante.

Une fois issus de la sorte et comme échappés de leur hyperboloïde ou de leur ellipsoïde générateur respectif, les rayons S' , R' , R'' se polarisent ou se *clivent* parallèlement à un certain plan-limite bien déterminé et sur lequel nous comptons revenir ultérieurement.

Quant à la coloration, à l'intensité et autres propriétés physiques de ces mêmes rayons, ce seraient surtout les surfaces spécifiques de première et de deuxième réfraction, aussi bien que les surfaces d'ondes moyennes dont celles-là sont la limite, qui, eu égard à l'orientation variable du plan de polarisation, auraient en quelque sorte charge de les produire. Par leurs pulsations périodiques (sinon par leur passage intermittent du réel à l'imaginaire avec l'épaisseur), par les variations tantôt brusques, tantôt continues, que, selon l'obstacle et dans les couches dites de *passage*, leur forme subit inévitablement, ces surfaces engendreraient ces phénomènes variés de diffraction, de dispersion, d'interférences, etc., dont l'Optique physique nous trace le merveilleux tableau.

Quoi qu'il en soit toutefois pour ceci de la réalité des choses, voilà en peu de mots l'exposé théorique qui nous paraît résulter spontanément de l'identité supposée admise entre nos rayons géométriques et les deux rayons réfractés naturels.

Une remarque importante s'en dégage aussitôt. — Comme dans nos premières considérations la *direction* initiale de la lumière est seule en jeu, on en doit conclure que, pris sous cet aspect essentiellement *radiant*, le nouveau système est bien moins voisin du système d'Huyghens que de celui de Newton ou même de celui d'Ersted, fondé, comme on le

sait, sur des décompositions et des recompositions successives opérées au sein d'un même milieu.

Mais à défaut de vitesse, les tensions de tout genre, les forces attractives ou répulsives, bien que dissimulées, sont loin d'en être absentes. On peut même dire qu'elles y pénètrent tout, grâce à ces courbures diverses qui leur servent de mesure et qui, à l'exclusion des déplacements rectilignes infinitésimaux habituels, constituent à elles seules les paramètres de toutes les équations ou, plus exactement, de l'universalité de nos formules.

Au surplus, par l'emploi de ses pseudo-surfaces ou de ses surfaces *minima*, vrais réseaux dynamiques, d'une part, dans un milieu où tout ne serait que forces (Hirn) et, à un autre point de vue, expressions analytiques très significatives tant des couches cristallisées et déformées que des couches communes, le nouveau système supplée avec avantage, en ce qui concerne le calcul surtout, soit au principe de la moindre action, soit au principe de plus prompte propagation, respectivement mis en œuvre par la théorie corpusculaire et la théorie ondulatoire.

A peine est-il besoin d'ajouter que, tout en démontrant l'exactitude absolue de la loi de Brewster, la nouvelle théorie bat en brèche la loi des sinus de Descartes et ne considère la construction d'Huyghens que comme une règle empirique destinée principalement à faciliter l'usage de la susdite loi.

3^m TABLEAU.Verre : $n = 1,5556$, $I_p = 57^{\circ} 16'$, $m = 0,9199$.

Incidences	RÉFRACTIONS du RAYON CONJUGUÉ	RÉFRACTIONS DU RAYON de Descartes	Différences	VALEURS DU RAPPORT $\frac{\sin I}{\sin J}$
0°	0°	0°	0°	1,0000
5°	4° 38'	3° 12'	1° 26'	1,0789
10°	8° 38'	6° 22'	2° 16'	1,1568
15°	12° 9'	9° 35'	2° 34'	1,2298
20°	15° 17'	12° 42'	2° 35'	1,2975
25°	18° 6'	15° 46'	2° 20'	1,3603
30°	20° 42'	18° 45'	1° 57'	1,4145
35°	23° 8'	21° 38'	1° 30'	1,4600
40°	25° 25'	24° 24'	1° 1'	1,4965
45°	27° 36'	27° 2'	34'	1,5262
50°	29° 43'	29° 30'	13'	1,5453
55°	31° 48'	31° 46'	2'	1,5545
60°	33° 52'	33° 50'	2'	1,5542
65°	35° 57'	35° 33'	24'	1,5437
70°	38° 4'	37° 9'	55'	1,5240
75°	40° 16'	38° 23'	1° 53'	1,4944
80°	42° 33'	39° 16'	3° 17'	1,4563
85°	44° 59'	39° 49'	5° 10'	1,4092
90°	47° 36'	40° 0'	7° 36'	1,3542

4^{me} TABLEAU.

Diamant : $n = 2,4870$, $I_p = 68^\circ 6'$, $m = 2,0849$.

Incidences	RÉFRACTIONS du RAYON CONJUGUÉ	RÉFRACTIONS DU RAYON de Descartes	Différences	VALEURS DU RAPPORT $\frac{\sin I}{\sin J}$
0°	0°	0°	0°	1,0000
5°	4° 14'	2° 0'	2° 14'	1,1807
10°	7° 21'	4° 0'	3° 21'	1,3573
15°	9° 45'	5° 58'	3° 47'	1,5283
20°	11° 41'	7° 54'	3° 47'	1,6890
25°	13° 18'	9° 47'	3° 31'	1,8371
30°	14° 40'	11° 36'	3° 4'	1,9747
35°	15° 53'	13° 20'	2° 33'	2,0907
40°	16° 58'	14° 59'	1° 59'	2,2037
45°	17° 57'	16° 31'	1° 26'	2,2944
50°	18° 53'	17° 56'	57'	2,3669
55°	19° 45'	19° 14'	31'	2,4241
60°	20° 35'	20° 23'	12'	2,4633
65°	21° 24'	21° 22'	2'	2,4838
70°	22° 14'	22° 12'	2'	2,4835
75°	23° 1'	22° 51'	10'	2,4704
80°	23° 51'	23° 19'	32'	2,4356
85°	24° 43'	23° 37'	1° 6'	2,3825
90°	25° 37'	23° 43'	1° 54'	2,3130

SUR LE DOSAGE
DU
SULFURE DE CARBONE
DISSOUS DANS L'EAU

PAR M. J. LABORDE

PRÉPARATEUR A LA STATION AGRONOMIQUE DE BORDEAUX.

I

L'application du sulfure de carbone dissous dans l'eau à la destruction du phylloxera s'est généralisée rapidement dans le Midi et dans le Sud-Ouest de la France.

Les pulvérisateurs imaginés pour la dissolution du sulfure sont munis d'appareils doseurs qui, en marche régulière, fonctionnent dans d'excellentes conditions et assurent une répartition uniforme de l'insecticide aux doses fixées d'avance par hectare.

Quelques propriétaires, ayant eu la pensée de faire contrôler la marche de ces appareils par l'analyse chimique, ont adressé à divers laboratoires des échantillons d'eau sulfureuse prélevée soit à l'extrémité de la canalisation, soit à la sortie du pulvérisateur; mais les résultats des analyses ont toujours été inférieurs à la quantité théorique accusée par le doseur et par le débit de l'appareil; la différence en moins a pu atteindre 50 pour 100.

Dans cette situation, le contrôle chimique devenait impossible, au grand désagrément des propriétaires et des industriels chargés des traitements insecticides.

M. de Martin, préoccupé de cet état de choses, appela, en 1890, l'attention de la Société des Agriculteurs de France ⁽¹⁾ et de la Société nationale d'Agriculture ⁽²⁾, sur l'utilité de rechercher les causes des écarts constatés, et sur les avantages que présenterait une méthode exacte de dosage.

C'est pour répondre à l'appel fait par M. de Martin que, sous les auspices de M. Gayon, directeur de la Station agronomique de Bordeaux, j'ai entrepris une étude nouvelle des dosages du sulfure dissous. Les premiers résultats ont été communiqués à la Société des Agriculteurs de France dans sa session de 1891 ⁽³⁾.

[II]

Pour connaître la quantité de sulfure de carbone introduit dans une eau, on le chasse d'ordinaire soit par l'ébullition, soit par le passage d'un courant d'air dans le liquide légèrement chauffé, et on le recueille dans de la potasse alcoolique, où on le dose à l'état de xanthate de potasse.

On ne peut songer ici à l'absorber par le pétrole, suivant le procédé employé par M. Müntz pour les sulfocarbonates, à cause des très petites quantités de sulfure qui se trouvent dans le volume d'eau soumis à l'analyse; la précision serait insuffisante.

Le dosage du sulfure de carbone dans le xanthate de potasse peut se faire par divers procédés :

- 1° Par oxydation du soufre;
- 2° Par précipitation à l'état de xanthate de cuivre;
- 3° Par une liqueur titrée d'iode;

Ces divers procédés, essayés comparativement, m'ont toujours fourni des résultats concordants; mais j'ai donné, dans

⁽¹⁾ *Comptes rendus des travaux de la Société des Agriculteurs de France*, session de 1890, t. XXI, p. 376.

⁽²⁾ *Bulletin de la Société nationale d'Agriculture de France*, t. L, p. 115, 1890.

⁽³⁾ Séance du 3 février, *Comptes rendus des travaux*, p. 424 et 467.

ce travail, la préférence au dernier, parce qu'il est le plus commode et le plus expéditif.

On verra plus loin que, pour l'appliquer, il n'est même pas nécessaire de distiller le sulfure de carbone, et qu'on peut faire et doser directement le xanthate de potasse dans la solution proposée.

Ce procédé a été imaginé par MM. Delachanal et Mermet ⁽¹⁾ pour le dosage du sulfure de carbone dans les sulfocarbonates; il exige le titrage préalable de la liqueur d'iode et sa correspondance en sulfure. L'opération se fait avec une solution de xanthate de potasse renfermant une quantité connue de CS^2 ; en voici un exemple :

Dans un flacon contenant 50 centimètres cubes de potasse alcoolique à 10 %, j'ai fait tomber une ampoule de verre contenant 0^{re},635 de sulfure de carbone; l'ampoule brisée et la combinaison du sulfure opérée, j'ai étendu à 500 centimètres cubes.

La liqueur de xanthate obtenue renfermait donc, par centimètre cube, $\frac{0^{\text{re}},635}{500} = 0,00127$ de sulfure de carbone.

D'un autre côté, j'ai fait une liqueur d'iode contenant par litre :

Iode..... 4 grammes.
Iodure de potassium. 6 —

Soit, par centimètre cube : 0^{re},004 d'iode.

Pour décomposer 20 centimètres cubes de solution de xanthate contenant 0^{re},0254 de CS^2 , il m'a fallu 10^{es},6 de liqueur d'iode; par suite, 1 centim. cube d'iode $= \frac{0^{\text{re}},0254}{10,6} = 0^{\text{re}},002394$ de CS^2 . Par conséquent, 0^{re},004 d'iode correspondent à 0^{re},002394 de sulfure de carbone.

Cette relation, rapportée à l'équivalent de l'iode, conduit à une remarque importante; on en déduit en effet que 127 gr.

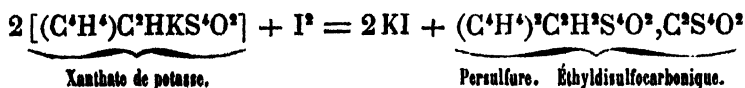
(1) *Annales de chim. et de phys.* (5), t. XII, p. 82.

ou *un équivalent* d'iode correspondent à :

$$\frac{0^{\text{r}},002394 \times 127}{0,004} = 76 \text{ grammes de CS}_2,$$

soit *deux équivalents* de ce corps.

Cette relation simple, un équivalent d'iode pour deux de sulfure, est d'accord avec l'équation de la réaction, telle qu'elle se déduit des travaux de Zeise ⁽¹⁾ et de Desains ⁽²⁾ :



Elle montre qu'on peut établir la correspondance en sulfure de carbone des liqueurs d'iode sans recourir au xanthate de potasse, et qu'il suffit de doser l'iode par l'hyposulfite de soude, suivant la méthode de Bunsen.

Lorsqu'on titre une solution de xanthate de potasse, comme celle-ci contient toujours une certaine quantité de potasse libre, on commence par la saturer par l'acide acétique qui doit être en léger excès ; on ajoute ensuite quelques centimètres cubes d'empois d'amidon faible, et enfin on verse peu à peu la liqueur d'iode jusqu'à coloration bleue persistante.

L'exactitude du résultat pouvant dépendre des conditions dans lesquelles on applique la méthode, j'ai recherché tout d'abord l'influence de quelques-unes de ces conditions :

- 1° Quantité d'acide acétique libre ;
- 2° Quantité d'acétate de potasse en excès ;
- 3° Temps qui peut s'écouler entre la neutralisation de la potasse en excès et l'addition de l'iode ;
- 4° Durée de l'opération du titrage.

Pour plus de commodité, j'ai pris une liqueur de xanthate de potasse contenant 2 grammes de sulfure de carbone par

⁽¹⁾ *Annales de chim. et de phys.* (3), t. XVII, p. 388, 1846.

⁽²⁾ *Annales de chim. et de phys.* (3), t. XX, p. 496, 1847. — *Encyclopédie chimique de Fremy : Éthers*, t. VII, p. 249.

litre et une liqueur d'iode correspondant, à volume égal, à ce poids de sulfure; par conséquent, 10 centimètres cubes de solution de xanthate de potasse devaient exiger exactement 10 centimètres cubes de liqueur d'iode. En faisant varier les conditions du titrage, on a trouvé les volumes suivants :

ACIDE acétique en excès	LIQUEUR d'iode	ACÉTATE de potasse en excès	LIQUEUR d'iode	TEMPS écoulé après saturation	LIQUEUR d'iode	DURÉE du titrage	LIQUEUR d'iode
^{gr} 0,1	^{cc} 10	^{gr} 0,1	^{cc} 10	1/2'	^{cc} 11	1'	^{cc} 10
0,5	10	0,5	10	1'	10	2'	10
1,0	10	1,0	10,05	2'	10	3'	9,9
2,0	9,8	2,0	10,1	5'	9,9	5'	9,8
3,5	9,6	5,0	10,2	10'	9,8	8'	9,7
5,0	9,3	10,0	10,3	15'	9,6	10'	9,5

On voit que :

1° L'acide acétique libre n'influe pas jusqu'à la dose de 1 gramme; au delà, son action est marquée, mais il est facile d'éviter d'en mettre un trop grand excès en tenant compte de la quantité de potasse libre dans la solution et la saturant d'un seul coup par une solution d'acide acétique de richesse connue; on supprime ainsi l'addition de tournesol qui pourrait masquer l'apparition de l'iodure d'amidon.

2° L'action de l'acétate de potasse est inverse de celle de l'acide acétique, puisqu'elle retarde la fin de la réaction, mais elle est moins énergique.

3° On peut laisser s'écouler près de cinq minutes entre la saturation de la potasse libre et l'addition de l'iode sans différences appréciables.

4° La durée du titrage peut, sans variations bien sensibles, atteindre trois minutes, temps plus que suffisant pour faire l'opération.

En tenant compte de ces diverses remarques, le procédé à l'iode donne de très bons résultats avec beaucoup de sensibilité.

III

L'analyse exacte d'un échantillon déterminé de sulfure de carbone dissous dans l'eau présente des causes d'erreur sur lesquelles il convient d'appeler tout d'abord l'attention; elles tiennent à la facilité avec laquelle ce corps se diffuse et se perd pendant les diverses manipulations opérées au cours de l'analyse, et sont d'autant plus grandes que ses vapeurs sont très lourdes.

Cette diffusibilité est telle que si on prend un flacon fermé contenant de l'eau sulfureuse et de l'air, et qu'on le débouche après l'avoir agité un instant, on remarque aussitôt que, par suite d'un excès de pression intérieure, il se dégage avec force un mélange gazeux qui sent fortement le sulfure.

Si on renouvelle l'air du flacon ou si on verse une partie du liquide qu'il contient et qu'on le rebouche ensuite, on verra, après l'avoir agité et ouvert, qu'il se dégage de nouveau de l'air mélangé de vapeurs de sulfure.

Même sans agiter, si on laisse le flacon fermé au repos pendant un temps assez long, vingt-quatre heures au moins, on pourra remarquer le même phénomène en enlevant le bouchon.

Il résulte de là qu'il n'est pas possible de faire une dissolution de titre connu en agitant dans l'eau en présence de l'air une quantité déterminée de sulfure de carbone, ni de conserver une dissolution au même titre en ouvrant et refermant alternativement le flacon.

Le sulfure de carbone se comporte ici exactement comme un gaz dissous dans l'eau en présence d'une atmosphère fréquemment renouvelée; il est donc indispensable de prendre les précautions nécessaires pour éviter avec grand soin le contact de l'air dans les manipulations préliminaires de l'analyse.

C'est ainsi qu'il faut bien se garder de prendre avec une pipette le volume d'eau sulfureuse devant servir au dosage, soit directement dans le flacon contenant l'échantillon, soit

a fortiori dans le liquide préalablement versé dans un verre; il faut éviter aussi de laisser couler le liquide à l'air de la pipette dans le ballon qui servira à la distillation.

A plus forte raison, on ne doit pas recommencer le dosage sur l'eau qui reste de l'échantillon, surtout après l'avoir agité avec l'air du flacon.

On évitera toutes ces causes d'erreur en procédant de la manière suivante.

Soit à analyser un échantillon remis au laboratoire dans une bouteille ou un flacon complètement fermé.

Pour faire une prise à la pipette, on remplace le bouchon par un autre A (*fig. 1*) portant deux tubes, l'un B, court et droit, muni d'un bout de tube de caoutchouc et d'une pince de Mohr; l'autre C, recourbé en forme de siphon, dont l'une des branches plonge dans l'eau jusqu'au fond de la bouteille, et l'autre, extérieure et fermée par un caoutchouc et un tube de verre plein α .

Le bouchon étant bien assujetti et la pince bien fermée, on renverse le tout comme dans la figure, et on place la bouteille ainsi retournée sur un support approprié; on adapte alors la pipette P au caoutchouc de la pince.

Pour remplir la pipette, on la relève comme dans la position P', on ouvre la pince et on enlève α .

Le tube C étant ouvert, le liquide descend dans la pipette, la remplit complètement, puis s'écoule dans l'air, où on en laisse perdre une ou deux fois le volume de la pipette; on arrête alors l'écoulement en fermant la pince de Mohr.

Il est nécessaire de fermer la branche extérieure du tube C au début, afin d'éviter que trop de liquide ne s'introduise dans la courbure et n'empêche l'écoulement dans la pipette lorsqu'on ouvre la pince. L'air extérieur déplace ainsi la dissolution sans aucun barbottement et sans agitation aucune.

Avec cette disposition, la durée de la prise d'essai est très courte, et la diffusion des vapeurs de sulfure dans l'air de la bouteille est insensible.

Pour enlever la pipette ainsi remplie d'un liquide identique à l'échantillon à analyser, on ferme son extrémité inférieure avec le doigt de la main gauche, on dégage du caoutchouc son extrémité supérieure et on la ferme avec le doigt de la main droite : il ne reste plus qu'à verser la prise dans le ballon de l'appareil à distillation.

Ce ballon A (*fig. 2*), d'une capacité de 300 centimètres cubes environ, est fermé par un bouchon de liège portant un tube à robinet R; un vide partiel y a été fait avec une trompe à eau; on raccorde par un caoutchouc la pipette P au tube à robinet, on ouvre le robinet, et tout le liquide est chassé par la pression extérieure dans le ballon.

On procède ensuite à la distillation après avoir mis en communication le ballon A avec un réfrigérant D en verre dont le tube intérieur C, étiré en pointe très effilée comme dans la figure 3, plonge dans un tube absorbant B contenant de la potasse alcoolique additionnée d'environ un cinquième de son volume d'éther. La présence de l'éther favorise à la fois la dissolution des gouttelettes de sulfure condensé et des vapeurs entraînées par le courant gazeux.

Dans cette manière d'opérer, le sulfure de carbone est complètement chassé de sa dissolution par l'ébullition, et l'absorption des vapeurs par la potasse alcoolique est complète.

Je m'en suis assuré directement en introduisant dans le ballon précédent une certaine quantité d'eau et un poids déterminé de sulfure pesé dans une ampoule de verre; le robinet étant fermé, l'ampoule était brisée par l'agitation et, au bout de quelques instants, on ne voyait plus trace de sulfure de carbone à l'état liquide.

A ce moment, le ballon a été relié au réfrigérant, qu'on avait fait suivre, pour plus de sûreté, de deux tubes absorbants contenant l'un et l'autre de la potasse alcoolique éthérée.

En ouvrant doucement le robinet, il s'est produit tout d'abord un dégagement de gaz résultant de la diffusion d'une partie du sulfure dans l'atmosphère du ballon; puis on a

chauffé lentement jusqu'à l'ébullition, et l'on a maintenu celle-ci jusqu'à ce que 50 centimètres cubes d'eau aient distillé. A la fin de l'opération, on a constaté que tout le sulfure de carbone avait été absorbé dans le premier tube et qu'il n'y en avait pas traces dans le second. Ce dernier était donc inutile; on l'a supprimé dans la pratique.

Le tableau suivant donne les résultats de trois expériences faites dans ces conditions :

TITRE de la dissolution par litre	VOLUME distillé	QUANTITE de sulfure dissous	SULFURE retrouvé	DIFFÉRENCES
gr 0,550	cc 200	gr 0,110	gr 0,1096	gr 0,004
0,770	350	0,270	0,2688	0,0012
1,154	500	0,577	0,5760	0,0010

On a vu que le procédé par distillation nécessite des manipulations assez compliquées si on veut se mettre tout à fait à l'abri des pertes de sulfure; mais on peut opérer plus simplement — avec la même exactitude, comme on le verra plus loin — en transformant le sulfure en xanthate de potasse dans la solution elle-même. Voici comment je procède :

La prise d'essai, faite à la pipette comme précédemment, est versée dans la potasse alcoolique éthérée (40 centimètres cubes pour 100 centimètres cubes d'eau sulfureuse) contenue dans un flacon bouché à l'émeri. Le flacon bien fermé est agité et exposé pendant quinze minutes à une température de 30 à 40°; après refroidissement, on titre le xanthate formé. C'est cette manière d'opérer que je désignerai par la suite sous le nom de *procédé par absorption directe*.

IV

Avec ces procédés, il est possible maintenant de déterminer la grandeur de l'influence des causes d'erreurs qui se produisent quand on néglige les précautions déjà indiquées.

Montrons d'abord que la composition d'une eau sulfureuse n'est pas constante, et que sa richesse va en diminuant lorsqu'on vide progressivement le flacon qui la contient.

Un grand flacon bitubulé, de six litres environ de capacité, a été complètement rempli d'une dissolution de sulfure qu'on pouvait faire écouler par la tubulure inférieure portant un robinet, en laissant rentrer l'air par un second robinet placé à la tubulure supérieure.

Le flacon fut vidé litre par litre, et après chaque départ, tout étant bien fermé, l'eau et l'air étaient agités ensemble, puis laissés au repos un certain temps.

Pendant l'écoulement, deux prises d'essai ont été faites : l'une de 100 centimètres cubes et l'autre de 50 centimètres cubes, en raccordant la pipette jaugée au robinet de la tubulure inférieure ; la première a été traitée par distillation et la seconde par absorption directe.

Les résultats consignés dans le tableau suivant montrent la décroissance rapide du titre de la dissolution au fur et à mesure que la quantité d'air augmente et que le volume d'eau diminue dans le flacon ; ils établissent en outre, par comparaison, que les deux procédés par distillation et par absorption directe ont la même précision.

VOLUME de la solution contenue dans le flacon	SULFURE DE CARBONE TROUVÉ, par litre :	
	par distillation	par absorption directe
6 litres.	gr 0,896	gr 0,896
5 id.	0,848	0,872
4 id.	0,736	0,736
3 id.	0,672	0,672
2 id.	0,560	0,568
1 id.	0,480	0,484

Les résultats de l'expérience précédente sont dus à la diffusibilité du sulfure de carbone dans l'air ; l'état d'équilibre

dépend des volumes respectifs d'eau sulfureuse et d'air, et varie avec la température.

Dans un flacon bitubulé semblable au précédent, mais de 1 litre 55 de capacité seulement, 800 centimètres cubes d'eau furent introduits avec une ampoule contenant 0^{sr},610 de sulfure de carbone; le volume d'air emprisonné était donc de 1550 — 800 = 750 centimètres cubes.

Après avoir brisé l'ampoule par l'agitation et opéré la dissolution complète du sulfure, le flacon fut laissé au repos pendant quelques heures; le titre de la dissolution, s'il n'y avait pas eu diffusion, aurait dû être :

$$\frac{0^{\text{sr}},610}{0,800} = 0^{\text{sr}},7625 \text{ par litre } (^1).$$

La quantité de sulfure trouvée et rapportée aux 800 centimètres cubes d'eau de l'expérience a été de 0^{sr},371, soit par litre :

$$\frac{0^{\text{sr}},371}{0,800} = 0^{\text{sr}},4657.$$

L'air contenu dans le flacon a été ensuite poussé par déplacement dans des tubes contenant de la potasse alcoolique où il s'est dépouillé de ses vapeurs de sulfure; le dosage du xanthate formé a donné 0^{sr},2305. La somme des poids de sulfure retrouvé est donc 0^{sr},371 + 0^{sr},2305 = 0^{sr},6015, au lieu de 0^{sr},610; la perte est négligeable.

Si on calcule la proportion de sulfure diffusé par litre d'air, on trouve 0^{sr},320 pour la température de l'expérience, qui était de 18° environ.

Dans cet essai, le rapport du sulfure de carbone diffusé au sulfure dissous est, par suite,

$$\frac{0^{\text{sr}},320}{0^{\text{sr}},464} = 68,9 \text{ } \%.$$

(¹) Le dosage du sulfure dissous a été fait sur une prise de 50 centimètres cubes.

Pour faire la prise d'essai, il n'est pas nécessaire de mettre le flacon en communication avec l'extérieur; l'excès de pression intérieure dû à la diffusion du sulfure suffit pour faire passer l'eau dans la pipette raccordée à la tubulure inférieure.

L'expérience suivante montre l'influence de la température sur ce rapport.

Une série de flacons de un litre de capacité ont reçu successivement un demi-litre d'une solution sulfureuse puisée avec les précautions nécessaires dans un grand flacon où elle avait été préalablement effectuée et où elle était maintenue à 0°; cette solution contenait 1^{re},040 de sulfure par litre.

Chaque flacon a été porté ensuite à une température différente, agité pour favoriser la diffusion, puis laissé au repos quelques instants.

Les dosages ont été faits sur l'eau seulement; par différence, on en a déduit le sulfure de carbone diffusé dans l'air; les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURES	QUANTITÉS de sulfure diffusé dans l'air <i>a</i>	QUANTITÉS de sulfure dans l'eau <i>b</i>	RAPPORTS $\frac{a}{b}$
degrés	gr	gr	‰
0	0,180	0,860	20,9
2	0,222	0,818	27,1
5	0,256	0,784	32,6
8	0,297	0,743	39,9
10	0,312	0,728	48,8
12	0,330	0,710	46,7
15	0,360	0,680	56,0
18	0,401	0,639	62,7
20	0,420	0,620	67,7
25	0,440	0,600	73,3
27	0,457	0,583	78,7

La courbe (*fig. 4*) permet de voir d'un coup d'œil que le rapport varie d'une manière sensiblement proportionnelle à la température.

Comme on vient de le voir, la diffusion du sulfure de carbone dans l'air est rapide et considérable; elle se produit dans toutes les manipulations faites à l'air, et ne peut qu'affecter les dosages d'erreurs importantes.

Ainsi, il suffit de faire écouler d'un premier flacon dans un

second, et par une tubulure latérale, une solution sulfureuse, pour que sa richesse diminue; par exemple, une solution contenant 0^{gr},976 de CS² par litre ne renfermait plus, après transvasement, que 0^{gr},896 de sulfure par litre. Ce simple passage du liquide dans l'air avait donc fait perdre 0^{gr},080 par litre, soit 8,20 % du sulfure initial.

Si, au lieu de faire le dosage avec rigueur, on prélève la prise d'essai en aspirant le liquide avec une pipette, directement dans le flacon, l'erreur est encore plus grande; au lieu de 0^{gr},976, on n'a retrouvé dans ce cas que 0^{gr},810, avec une perte de 0^{gr},166, soit 17 %.

En agitant le liquide dans le flacon, avant d'y faire la prise, on ne retrouve plus que 0^{gr},720 de sulfure, avec une perte de 0^{gr},256 ou de 26,20 %.

Enfin, si au lieu de faire la prise directement dans le flacon, on la fait dans un verre où l'on vient de verser une partie de la solution, on n'a plus que 0^{gr},544 de sulfure, avec une perte de 0^{gr},432, soit de 44,20 % du sulfure contenu dans la solution primitive.

Les erreurs augmentent donc avec toutes les causes d'évaporation du sulfure, et les chiffres énormes qu'elles peuvent atteindre expliquent les différences constatées dans les analyses effectuées par des opérateurs non prévenus.

Elles justifient les précautions minutieuses qu'il faut prendre soit au moment de la prise d'essai, soit pendant son analyse.

Elles expliquent aussi que la richesse d'un même échantillon, alternativement ouvert et fermé pour les besoins d'une analyse, diminue avec le temps par diffusion dans l'air. Le fait est déjà prouvé par l'expérience de la page 290; mais en raison de son importance pratique, je crois devoir signaler encore l'expérience suivante qui le confirme.

Une dissolution effectuée dans un petit appareil d'étude de MM. Benoist et Fafeur, réglé à 0^{gr},9 de sulfure par litre, a été recueillie dans un flacon d'un litre; chaque jour, pendant une semaine, on y a dosé le sulfure restant, et l'on a trouvé des

résultats constamment décroissants, comme l'indique le tableau ci-dessous :

OBSERVATIONS	TITRE de la solution par litre	PERTE de titre par litre	PROPORTION de sulfure perdu
Au moment de la prise d'échantillon.	0,880	»	»
1 jour après.....	0,784	0,096	10,90
2 jours après.....	0,736	0,144	16,36
3 id.	0,600	0,280	31,80
4 id.	0,508	0,372	42,27
5 id.	0,424	0,456	51,82
6 id.	0,320	0,540	61,32

On voit donc que la diffusion du sulfure dans l'air peut déterminer des pertes allant jusqu'à 50 % et plus, qu'il est par suite indispensable de procéder au dosage de l'échantillon dès qu'il a été ouvert, et qu'il faut éviter de répéter le dosage sur cet échantillon, même après quelques heures d'intervalle seulement, et en opérant d'ailleurs avec toutes les précautions nécessaires.

V

De tout ce qui précède, il résulte que l'on ne peut connaître le titre exact d'une eau sulfureuse donnée qu'à la condition expresse d'éviter les causes d'erreur qu'entraîne nécessairement sa manipulation au contact de l'air; mais on a vu aussi (page 293) que la formation de l'échantillon soumis à l'analyse exige elle-même des précautions particulières si l'on veut que cet échantillon soit identique à l'eau dont on veut connaître ou contrôler la richesse en sulfure de carbone.

On ne peut en effet remplir une bouteille ou un flacon d'eau sulfureuse, comme on le ferait d'eau ordinaire, sans s'exposer par cela même à une perte importante, qui peut s'élever à plus de 8 %, comme dans l'expérience ci-dessus rappelée.

Cette dernière perte est d'ailleurs bien facile à éviter, car il suffit de faire arriver l'eau sulfureuse par un tube *plongeant jusqu'au fond*, de laisser s'écouler quelques litres de liquide,

puis de retirer le tube sans faire cesser l'écoulement, et enfin de fermer exactement avec un bon bouchon.

Pour le prouver, j'ai recueilli de cette façon de l'eau s'écoulant de mon petit appareil Benoist et Fafeur réglé à 1 gramme de sulfure par litre environ, et en même temps, par comparaison, j'ai prélevé un autre échantillon en remplissant simplement un flacon comme on le fait d'ordinaire, c'est-à-dire en recevant le liquide à l'ouverture du goulot. Les analyses des deux échantillons ont donné :

Échantillon rempli avec soin..	1 ^{er} ,032	par litre.
Échantillon rempli sans soin..	0 ^{er} ,800	id.
	<hr/>	
Différence.....	0 ^{er} ,222	id.
Perte proportionnelle.....	21,60	%.

On voit donc que le mode de remplissage du flacon influe considérablement sur la richesse de l'échantillon, et qu'avec la disposition que j'ai indiquée, on forme un échantillon identique au liquide circulant dans l'appareil.

Dans la pratique, il est facile de prendre les mêmes précautions; à cet effet, on raccorde à l'un des robinets R de la canalisation C, comme le montre la figure 5, une pièce métallique A portant un tube droit d'un centimètre environ de diamètre, que l'on relie par un tube de caoutchouc à un tube de verre ou de métal B, de même diamètre et de 50 centimètres de longueur environ; on fait plonger ce dernier jusqu'au fond de la bouteille, on ouvre le robinet, et on laisse couler plusieurs litres d'eau avant de fermer l'échantillon.

En procédant ainsi, on peut efficacement contrôler la marche des grands appareils employés dans le traitement des vignes phylloxérées, car on retrouve alors, à très peu près, dans l'eau extraite de la canalisation, la quantité de sulfure indiquée par l'appareil doseur, tandis qu'en procédant autrement et malgré un dosage rigoureux de l'échantillon recueilli, on constate toujours un déficit.

J'ai pu vérifier le fait en diverses circonstances, grâce à l'obligeance de M. Benoist qui m'a permis de suivre l'applica-

tion de son procédé dans les vignobles de la Gironde. Voici le résultat de l'une de mes observations :

Pendant un traitement effectué aux environs de Barsac, à l'aide d'un appareil à vapeur dont le doseur accusait 0^{gr},6 environ de sulfure par litre, j'ai rempli des bouteilles en tête et à l'extrémité de la canalisation : 1^o avec le dispositif de la figure 4 ; 2^o sans ce dispositif.

L'analyse comparative a donné :

OBSERVATIONS	SULFURE DE CARBONE par litre :		DIFFÉRENCES	PERTES proportion- nelles
	1 ^{re} série	2 ^e série		
En tête de la canalisation.	0,588	0,486	0,102	17,35
A l'extrémité	0,584	0,488	0,096	16,43

Le déficit a donc été presque aussi considérable que dans les expériences de laboratoire, puisqu'il a dépassé ici 17 %.

La disposition que j'ai décrite plus haut convient donc parfaitement pour prélever des échantillons de l'eau telle qu'elle circule dans la conduite, et permet par conséquent de contrôler à chaque instant et en chaque point la marche des appareils à dissolution.

L'application en a été faite tout spécialement en Médoc, toujours avec le concours de M. Benoist, dans une propriété voisine de Margaux, où l'on traitait un grand vignoble au sulfure dissous par un appareil à vapeur comme précédemment.

Le doseur accusait 0^{gr},6 de sulfure par litre, et l'eau sulfureuse était conduite à pied-d'œuvre par une canalisation de plus d'un kilomètre de longueur. Des échantillons furent prélevés avec tout le soin nécessaire en deux endroits : 1^o au commencement de la canalisation ; 2^o à l'extrémité même de la canalisation.

Comme on pouvait craindre ⁽¹⁾ que, dans l'intervalle qui s'écoule entre le prélèvement d'un échantillon et son analyse,

(1) Voir les observations présentées à la séance du 3 février 1891 de la Société des Agriculteurs de France (*Comptes rendus des sessions*, p. 425).

du sulfure ne fût transformé par une réaction quelconque et ne pût être retrouvé au dosage, en même temps qu'on remplissait des bouteilles de litre qui devaient être transportées au laboratoire, on recueillait aussi des échantillons d'eau dans des flacons à l'émeri contenant de la potasse alcoolique, de telle sorte que tout le sulfure s'y transformât immédiatement en xanthate de potasse et pût être ultérieurement dosé sans perte.

Ces derniers échantillons ont été pris avec une pipette de 50 centimètres cubes que l'on substituait au tube B de la figure 5, et dans laquelle on laissait circuler le liquide pendant quelques instants avant de verser la prise dans la potasse alcoolique.

Les résultats des analyses de ces divers échantillons se trouvent dans le tableau ci-dessous :

		Par litre
		gr
En tête de la canalisation	{ Sulfure de la bouteille	0,605
	{ Sulfure du xanthate de potasse.	0,608
A l'extrémité de la canalisation.	{ Sulfure de la bouteille	0,580
	{ Sulfure du xanthate de potasse.	0,592

Une deuxième expérience fut faite deux heures après sur le même appareil à dissolution et avec la même façon de procéder, mais après avoir vidé toute la canalisation de l'eau qu'elle renfermait et l'avoir de nouveau remplie avec une eau plus chargée en sulfure, pour laquelle le doseur accusait 1 gramme de sulfure par litre environ.

Les résultats trouvés pour les échantillons prélevés comparativement ont été :

		Par litre
		gr
En tête de la canalisation	{ Sulfure de la bouteille	1,093
	{ Sulfure du xanthate de potasse.	1,120
A l'extrémité de la canalisation.	{ Sulfure de la bouteille	1,020
	{ Sulfure du xanthate de potasse.	1,040

Les résultats obtenus dans ces deux essais montrent que le titre trouvé pour une même eau sulfureuse prise au même point ne diffère pas sensiblement avec le moment où l'analyse en est faite, et que par suite il ne se produit pas entre le sulfure et les principes dissous dans l'eau de réaction capable de faire diminuer la dose initiale de l'insecticide.

On voit en outre, bien qu'il y ait une légère déperdition dans le trajet de la solution depuis la tête de la canalisation jusqu'à son extrémité, que sa richesse en sulfure ne descend pas sensiblement au-dessous de celle qu'accuse l'appareil doseur.

VI

Si, au lieu de prendre les échantillons de contrôle dans la canalisation elle-même, on les prélève dans les baquets qui servent à porter l'eau sulfureuse au pied de chaque souche, on s'expose à des pertes notables, à moins qu'on ne prenne des précautions spéciales.

Dans le premier cas, la diffusion du sulfure dans l'air est inévitable, car, presque fatalement, l'ouvrier fait jaillir l'eau pendant le remplissage du baquet. C'est ainsi que dans l'opération faite à Barsac, au lieu de 0^{sr},584 de sulfure trouvé à l'extrémité de la canalisation, l'échantillon puisé dans le baquet n'a plus donné que 0^{sr},424, soit une différence de 0^{sr},160, ou une perte de 27,40 %.

Mais si on fait arriver l'eau au fond du baquet, par conséquent sans la faire jaillir, et si ensuite on la laisse couler de manière qu'elle déborde pendant un certain temps, celle qui reste après l'écoulement possède la richesse de l'eau contenue dans la canalisation.

Pour en prendre un échantillon, on la siphonne à l'aide d'un tube dont la petite branche plonge au fond du baquet et la grande branche au fond de la bouteille.

Des échantillons ainsi remplis en Médoc, pendant le second essai rapporté plus haut, ont donné 1^{sr},002 de sulfure par litre,

c'est-à-dire presque exactement le même chiffre que l'échantillon pris à l'extrémité de la canalisation.

VII

L'expérience de la page 297 a prouvé que les échantillons d'eau sulfureuse ne perdent pas sensiblement de leur richesse pendant le temps nécessaire à leur transport au laboratoire et leur analyse, à la condition qu'ils restent parfaitement clos.

Mais si l'analyse n'est effectuée que plusieurs mois après le prélèvement des échantillons, le titre s'abaisse très légèrement par suite de la diffusion du sulfure à travers le bouchon; la différence cependant est sans importance pratique.

Des échantillons pris en Médoc en même temps que ceux déjà analysés ont été conservés dans l'obscurité pour éviter l'action chimique de la lumière, et analysés après plus de six mois. Voici les résultats trouvés :

NATURE DES ÉCHANTILLONS		RÉSULTATS précédents	RÉSULTATS nouveaux	DIFFÉRENCES	PERTES proportion- nelles
1 ^o	En tête de la canalisation.	0,605	0,576	0,029	4,70
	A l'extrémité.....	0,580	0,520	0,060	10,34
2 ^o	En tête de la canalisation.	1,093	1,040	0,053	4,84
	A l'extrémité.....	1,020	0,992	0,028	2,75
	Dans le baquet.....	1,002	0,960	0,042	4,37

Les différences de 50 %, sur lesquelles M. de Martin appelait l'attention des viticulteurs et des chimistes, ne tiennent donc ni à une déperdition de sulfure ni à des transformations de ce dernier dans sa dissolution aqueuse, soit pendant le temps qu'elle met à traverser la conduite de l'appareil, soit même pendant le temps qui précède son transport au laboratoire et son titrage; elles tiennent simplement aux erreurs inhérentes à la manière de procéder dans la prise de l'échantillon et dans son analyse.

VIII

En résumé, les expériences et les essais exposés dans ce travail montrent que :

1° On peut pratiquement éviter les causes de déperdition du sulfure de carbone dans le prélèvement des échantillons d'eau sulfureuse soumis à l'analyse et dans leur analyse elle-même;

2° Les viticulteurs pourront désormais, comme le demandait M. de Martin, faire contrôler par les chimistes les traitements faits dans leurs vignobles.



Heloë Dujardin

Abing

NOTICE

SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

DE

J.-J.-B. ABRIA

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT,
DOYEN HONORAIRE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

PAR M. G. RAYET.

Abria (Jérémie-Joseph-Benoît), né à Limoges le 19 mars 1811, est mort à Bordeaux le 14 avril 1892.

Abria était fils d'un modeste commerçant de Limoges; dernier venu dans une famille déjà nombreuse, il fut d'abord, comme cela était assez l'usage pour les frères cadets, destiné à l'état ecclésiastique, et il entra de bonne heure au petit séminaire du Dorat ⁽¹⁾. Élève distingué de cette institution, il ne montrait cependant qu'une vocation médiocre pour recevoir les ordres, et des amis persuadèrent facilement à ses parents de diriger ses études vers l'École polytechnique ou l'École normale supérieure. Il quitta donc le Dorat pour suivre au Collège royal de Limoges les cours de mathématiques élémentaires, puis de mathématiques spéciales. Au lycée, il se montra élève aussi intelligent et aussi remarquable qu'au séminaire, et, après avoir obtenu ses deux baccalauréats ès lettres et ès sciences, il entra à l'École normale le 1^{er} novembre 1831, accompagné des meilleurs certificats de ses professeurs, qui le tenaient en grande estime.

L'École normale supérieure venait d'être réorganisée par les règlements du 30 octobre 1830 et du 11 novembre 1831. Les élèves de la section des sciences suivaient les cours de la Sor-

(1) Le Dorat est un chef-lieu de canton de la Haute-Vienne, arrondissement de Bellac.

bonne, avaient des conférences intérieures et devaient pendant leurs trois années d'études acquérir la licence ès sciences physiques et la licence ès sciences mathématiques. Abria sortit facilement vainqueur de ces deux épreuves (20 août 1833 et 22 août 1834) et fut aussi reçu à l'agrégation des sciences le 8 septembre 1834, avant de quitter les bancs de l'École.

Abria avait eu pour camarades, pour anciens, à l'École normale, Billet, Quet, Aimé, Édouard Desains, qui tous se sont montrés depuis des physiciens habiles et distingués, et il n'est pas défendu de penser que son amitié profonde pour eux a été pour quelque chose dans sa détermination de se consacrer tout entier aux études de physique expérimentale et mathématique.

Quoi qu'il en soit, le jeune agrégé de 1834 fut immédiatement nommé professeur au Collège royal de Limoges (10 octobre 1834); il n'y resta que deux ans, et, le 30 septembre 1836, la confiance du grand maître de l'Université le rappelait à Paris en lui donnant la chaire de physique du Collège royal Henri IV.

M. Abria avait, dès cette époque, l'art d'exposer d'une manière à la fois simple et précise les théories les plus délicates de la physique, et il savait en même temps se faire aimer de ses élèves, auxquels il montrait un dévouement sans bornes; ses succès comme professeur furent grands. Cependant tout son temps n'était pas consacré à la préparation de ses cours. Après avoir largement donné à ses leçons le temps nécessaire, après avoir accompli tous ses devoirs de professeur, il trouvait encore le moyen de préparer et de mener à bien les recherches personnelles qui devaient, en lui ouvrant les portes de l'enseignement supérieur, lui donner la possibilité d'accomplir, de 1838 à 1883, les travaux qui assurent à son nom de rester toujours connu de ceux qui auront à retracer l'histoire de la physique pendant le milieu de ce siècle.

J'ai cherché à former la bibliographie complète des publications de M. Abria; on la trouvera à la fin de cette notice, et elle démontre, je crois, que l'activité de notre ancien collègue

ne s'est ralentie que le jour où il a été trahi par ses forces physiques. Parmi ces publications, toutes n'ont pas la même importance : quelques-unes sont relatives à des travaux que les circonstances lui avaient imposés, et leur analyse serait ici déplacée ; d'autres, au contraire, resteront pour marquer une étape dans les progrès de nos connaissances physiques. C'est de celles-là seules que j'ai cru devoir donner un bref résumé.

Les premiers travaux de M. Abria sont ses thèses de doctorat ès sciences physiques : la première, la thèse de chimie, a pour titre : *Recherches sur les propriétés des rayons chimiques de la lumière solaire* ; la seconde, la thèse de physique, est intitulée : *Recherches sur la diffraction de la lumière*.

Les rayons du spectre solaire, violets ou plus réfrangibles que le violet, qui déterminent les actions chimiques dues à la lumière solaire, ont-ils la même constitution que les rayons vraiment lumineux qui impressionnent la rétine ou que les rayons rouges, ou moins réfrangibles que le rouge, qui sont surtout sensibles par leurs effets calorifiques ? La question n'est pas discutable aujourd'hui ; mais, en 1838, l'identité des propriétés mécaniques des trois sortes de rayons était loin de s'imposer ; il semblait qu'il y eût encore un fluide calorifique, un fluide lumineux et un fluide chimique distincts par leur essence.

Young avait bien démontré une première fois que les rayons chimiques interfèrent comme les rayons lumineux, et qu'on peut obtenir avec eux le phénomène des anneaux de Newton ; Arago avait plus tard fait voir qu'ils sont susceptibles de produire des franges d'interférences après réflexion sur deux miroirs presque parallèles ; le savant astronome avait même obtenu l'impression de ces franges sur une bande de papier recouverte de chlorure d'argent. D'un autre côté, enfin, Bérard avait montré que les rayons chimiques se polarisent par réflexion sur le verre et sensiblement sous le même angle que les rayons lumineux.

Dans son travail, M. Abria s'applique à soumettre les rayons chimiques de la lumière solaire aux mêmes épreuves que l'on est accoutumé à faire subir aux rayons lumineux et à constater, par le papier au chlorure d'argent, que les phénomènes obtenus sont identiquement les mêmes. C'est ainsi qu'il vérifie avec des spaths que les rayons chimiques éprouvent la double réfraction et se polarisent, l'un dans le plan de la section principale, l'autre dans le plan perpendiculaire, et que les lois de la réflexion ou de la réfraction des rayons chimiques polarisés sont identiques à celles trouvées par Malus pour les rayons lumineux. Les tourmalines peuvent d'ailleurs, dans ces expériences, remplacer les spaths. Enfin, les expériences de polarisation chromatique dans la lumière convergente peuvent être reproduites et photographiées avec les rayons chimiques.

« Les expériences rapportées dans ce travail et celles qui » étaient déjà connues démontrent, dit M. Abria, que les rayons » chimiques éprouvent, dans les mêmes circonstances, des » modifications analogues à celles des rayons lumineux. On ne » sait pas si l'agent chimique qui accompagne la lumière solaire » en est distinct; mais, quoi qu'il en soit, les mêmes raisons » qui font attribuer les phénomènes optiques de la lumière aux » vibrations d'un fluide conduisent nécessairement à l'existence » d'une cause analogue pour les phénomènes produits par » l'agent chimique. Son action sur les corps doit consister, » ainsi que Fresnel l'avait déjà conclu de la belle expérience » d'Arago sur l'interférence des rayons chimiques, dans une » action mécanique que les molécules de l'éther exercent sur » les particules pondérables, et qui oblige celles-ci à prendre » de nouveaux arrangements, de nouveaux états d'équilibre » dépendants de l'espèce et de l'énergie des vibrations aux- » quelles elles sont exposées. »

Malgré Biot, qui venait d'être l'un de ses professeurs à la Sorbonne et qui pouvait être l'un de ses juges, M. Abria n'hésitait pas à se déclarer partisan convaincu de la théorie des Ondulations et de l'identité mécanique de tous les rayons que

renferme un faisceau de lumière solaire, quelle que soit la manière dont leur présence puisse devenir sensible.

La seconde thèse de M. Abria, *Recherches sur la diffraction de la lumière*, est un travail également conçu dans le but d'apporter des arguments nouveaux en faveur de la théorie des ondulations. A cette époque, les principes et les calculs de Fresnel sur les phénomènes de diffraction de la lumière n'étaient pas encore acceptés de tous les physiciens; la théorie de l'Émission et la théorie des Ondulations étaient exposées avec le même soin dans les livres classiques, et chacune d'elles avait ses partisans acharnés. Les physiciens de la nouvelle école ont donc dû s'appliquer pendant plusieurs années à vérifier les principes de la théorie des Ondulations par une série d'expériences de plus en plus rigoureuses et par leur application à des cas spéciaux non étudiés par Fresnel. C'est une vérification de cet ordre qu'offre la thèse de physique de M. Abria.

Les phénomènes de diffraction sont simples et donnent lieu à une série de franges alternativement claires et obscures lorsqu'ils sont produits par une lumière monochromatique; mais si on emploie pour les obtenir de la lumière blanche, les franges répondant aux différentes longueurs d'onde ne se superposent plus; les franges brillantes sont alors colorées de teintes variables avec leur distance à la limite de l'ombre géométrique, et cette teinte peut être prévue et même calculée. Dans son mémoire, M. Abria commence par établir, à l'aide d'une analyse analogue, mais non identique à celle de Fresnel, l'intensité de la lumière dans les divers points de l'ombre géométrique d'un écran rectiligne ou d'une ouverture circulaire très petite. Admettant ensuite les coefficients et la règle de Newton pour le calcul de la teinte résultant du mélange des sept couleurs du spectre, il cherche la teinte de la zone lumineuse qui passe au point considéré de l'écran. L'expérience lui montre d'ailleurs que les franges claires, dont la déviation était mesurée par le

déplacement d'une loupe portée par une vis micrométrique, sont à la place prévue et qu'elles ont une coloration presque identique à celle qui résulte des calculs faits suivant la formule de Newton.

Les observations du jeune docteur sont donc une confirmation des principes de Fresnel, confirmation qu'Arago ne jugea pas inutile; elles avaient exigé la construction laborieuse d'une table plus exacte que celles que l'on connaissait des deux intégrales de Fresnel

$$\int dv \sin \frac{\pi}{2} V^2 \quad \text{ou} \quad \int dv \cos \frac{\pi}{2} V^2.$$

Ce travail fut remarqué; Liouville le reproduisit dans son journal, et, sur la proposition de Thénard, le grand maître de l'Université nommait immédiatement (30 novembre 1838) M. Abria à la chaire de physique de la Faculté des sciences en voie d'organisation à Bordeaux. Il ne devait plus quitter notre ville, devenue sa seconde patrie.

A Bordeaux, la Faculté se composait d'un grand amphithéâtre pour les cours publics et de quelques cabinets, pour la plupart exigus et mal éclairés; aucun instrument n'existait encore. M. Abria dut tout créer, tout organiser, préparer des leçons oratoires et initier quelques élèves à la physique plus élevée déjà exigée pour le grade de licencié; son activité sut suffire à tout, et dès 1839 il commençait, avec des appareils construits de ses mains, ses *Recherches sur l'aimantation par les courants*, recherches qu'il publiait en avril 1841 dans les *Annales de chimie et de physique*.

Peu de temps après la découverte d'Ersted, Arago avait reconnu ⁽¹⁾ que les substances magnétiques non aimantées peuvent s'aimanter sous l'action des courants voltaïques, et que cette aimantation devient permanente si le corps considéré est doué de force coercitive; quelques années après, Savary ⁽²⁾

⁽¹⁾ *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. XV, septembre 1820.

⁽²⁾ *Annales de chimie et de physique*, 2^e série, t. XXIV, 1827.

chercha à préciser ces faits, mais il fut presque immédiatement arrêté dans ses travaux par la difficulté de mesurer avec quelque précision l'énergie des courants employés et l'impossibilité presque absolue de les maintenir constants pendant quelques instants.

En 1839, lorsque M. Abria reprit l'étude de l'aimantation par les courants, les circonstances étaient plus favorables. Les travaux de A.-C. Becquerel avaient appris à construire des piles énergiques et constantes, et la boussole des sinus, imaginée par Pouillet, permettait une mesure aisée de l'intensité relative des courants employés.

Comme source électrique, M. Abria a fait usage d'une pile formée d'une plaque de zinc de 14 décimètres carrés de surface, enveloppée d'une auge en toile remplie de sulfate de zinc saturé et plongeant dans un vase de cuivre rouge contenant du sulfate de cuivre également saturé. Le courant ainsi produit était dirigé dans une boussole de sinus à un seul fil et puis dans des hélices, de diamètre et de longueurs variables, où venaient se placer les aiguilles d'acier trempé destinées à l'aimantation.

Le savant professeur de la Faculté des sciences de Bordeaux raconte minutieusement dans son mémoire les précautions prises pour assurer l'identité de trempe des aiguilles de longueurs diverses découpées dans le même fil d'acier, et pour s'assurer qu'elles n'étaient pas préalablement aimantées. Quant à la mesure de l'intensité magnétique des aiguilles, elle était obtenue en déterminant la durée des oscillations de ces aiguilles placées dans une petite chape très légère suspendue à un fil sans torsion de 50 centimètres de longueur. Le fil et les aiguilles se trouvaient protégés contre les agitations de l'air par une cage circulaire en verre.

Grâce à toutes ces précautions et à une habileté d'observateur vraiment extrême, M. Abria a pu obtenir dans ses mesures un degré d'exactitude tout à fait remarquable, et les lois d'aimantation par les courants apparaissent avec une singulière facilité dans les nombreux tableaux numériques de ses expériences.

M. Abria remarque d'abord que l'aimantation se produit soit à l'instant de l'introduction de l'aiguille dans l'hélice, soit au moment où, l'aiguille étant préalablement introduite dans l'hélice, on établit la fermeture du circuit. Dans ce dernier cas, l'aimantation est toujours plus énergique, comme si le courant avait, au premier instant de son existence, une intensité plus grande que l'intensité moyenne qu'il conservera plus tard.

« Si, dit-il, on aimante dans une même hélice, par l'action
» d'un courant d'intensité graduellement croissante, des aiguilles
» semblablement trempées, l'intensité magnétique croît d'au-
» tant plus rapidement que la longueur de l'aiguille est plus
» considérable, le diamètre restant le même, ou que le diamètre
» est moindre, la longueur étant constante. De sorte que, le
» diamètre ne variant pas, l'intensité magnétique croît pour
» une certaine longueur, comme l'intensité du courant, et pour
» une longueur plus grande, comme le carré de cette même
» intensité. Pour les longueurs intermédiaires, elle varie plus
» rapidement que suivant la première loi, moins rapidement
» que suivant la seconde. La longueur pour laquelle l'aimanta-
» tion développée croît suivant une même loi augmente en
» même temps que le diamètre.

» La relation entre l'intensité magnétique et l'intensité cor-
» respondante du courant varie avec la force coercitive des
» aiguilles et le nombre de tours renfermés sur une même
» longueur de l'hélice. Elle est indépendante de la longueur
» des hélices lorsque les aiguilles sont plus courtes qu'elles; de
» leur section, lorsqu'elles sont suffisamment longues; de la
» nature du fil dont elles sont formées et de la nature des
» substances interposées, pourvu que celles-ci ne soient pas
» magnétiques.

» Une aiguille trempée, soumise d'une manière quelconque
» à l'action d'un courant, possède, après un intervalle de temps
» très court, tout le magnétisme qu'elle peut avoir, et son pôle
» austral est à gauche du courant. Si l'aiguille, déjà aimantée
» par un courant déterminé, est soumise en sens inverse à des
» courants graduellement croissants, son intensité magnétique

» diminue à mesure que l'énergie des courants contraires augmente; elle devient nulle pour une certaine intensité de celui-ci moindre que l'intensité de celui auquel l'aiguille a été primitivement soumise; au delà, les pôles sont intervertis et l'aimantation augmente.

» Lorsque le courant contraire est assez faible par rapport à celui pour lequel il y a interversion des pôles, il suffit de soumettre l'aiguille une seule fois à son action pour qu'elle perde tout le magnétisme qu'il peut lui enlever. Il n'en est plus de même lorsque l'aiguille n'a plus qu'un faible degré de magnétisme; il faut alors la soumettre et la soustraire à plusieurs reprises à l'action du courant inverse, il ne suffit pas de la laisser séjourner dans l'hélice.

» Une aiguille désaimantée par l'action d'un courant inverse ne se comporte pas de même qu'auparavant. La nouvelle intensité magnétique qu'elle prend sous l'influence d'un courant déterminé est tantôt plus grande, tantôt plus petite que la première. »

J'ai tenu à reproduire les conclusions du mémoire de M. Abria sur l'aimantation, conclusions qui ont été d'une manière générale confirmées par Wiedemann en 1857, parce qu'elles montrent bien le soin extrême avec lequel une question aussi complexe que celle de l'action des courants sur les substances douées de force coercitive a été étudiée par le physicien bordelais. L'exactitude dans les expériences, la rigueur dans leur discussion, l'art de varier leurs dispositions de manière à mettre en lumière les moindres circonstances du phénomène considéré, sont la caractéristique spéciale de toutes les recherches de notre regretté doyen. La suite de cette analyse le démontrera amplement.

Les recherches précédentes avaient mis M. Abria en possession de tous les moyens nécessaires à l'étude des courants induits, rencontrés en 1822 par Ampère et de La Rive dans une

expérience mal interprétée, réellement découverts par Faraday en 1831, et dont les lois étaient encore à trouver et à formuler. Il avait, en effet, constaté que l'aimantation d'une aiguille d'acier soumise à l'action d'un courant est instantanée, et il connaissait les dimensions relatives qu'il fallait donner à une hélice et à une aiguille pour que l'intensité magnétique acquise par cette dernière fût proportionnelle au carré de l'intensité du courant aimantant.

La disposition expérimentale adoptée par le professeur de la Faculté des sciences de Bordeaux dans ses *Recherches sur l'induction des courants par les courants* (1841) est une conséquence de ces principes. Une hélice de 10 à 15 millimètres de longueur est introduite dans le circuit du fil inducteur, et une hélice aussi identique que possible se trouve placée dans le circuit du fil induit. De l'identité de ces hélices on s'assure en aimantant une même aiguille, soumise au même courant et placée dans l'une ou l'autre de ces hélices, et si on n'arrive pas à les avoir absolument identiques, les degrés différents d'aimantation de l'aiguille mesurent leur différence et permettent ensuite d'en tenir compte. Les deux hélices étant donc supposées identiques, on place l'aiguille dans l'hélice induite, on l'aimante par le courant induit inverse et on mesure son intensité magnétique par la méthode des oscillations. La même aiguille est ensuite placée dans l'hélice inductrice, son pôle austral à gauche du futur courant inducteur, et aimantée à un degré supérieur par l'établissement du courant inducteur; son intensité magnétique est ensuite de nouveau mesurée.

Si les aiguilles sont telles que leur intensité magnétique soit proportionnelle au carré de l'intensité du courant agissant, le rapport inverse des durées d'oscillations de l'aiguille aimantée par le courant direct de la pile et par le courant induit sera égal au rapport des intensités de ces deux courants.

L'expérience fait d'ailleurs voir qu'avec des aiguilles d'acier convenablement recuites, les courants les plus faibles peuvent être mesurés, et que les rapports trouvés pour l'intensité des

deux courants sont presque constants, aussi constants que les erreurs accidentelles des différentes déterminations peuvent le permettre, et indépendants des qualités physiques de l'aiguille employée. Le procédé d'étude de la puissance aimantante des courants induits est donc correct, et M. Abria a bien soin de montrer, dans les premières pages de son mémoire de 1841, qu'il en est réellement ainsi.

Le même procédé d'expérience s'applique à l'étude des courants induits directs produits à la rupture du courant inducteur.

M. Abria démontre alors par de nombreuses expériences :

1° Que, toutes choses égales, l'intensité du courant induit, direct ou inverse, est proportionnelle à celle du courant inducteur ;

2° Que le courant induit inverse est plus faible que le courant induit direct.

L'intensité relative du courant inducteur et du courant induit varie d'ailleurs avec les conditions de l'expérience, la distance, la longueur relative, la disposition des deux séries de fils, et les conditions de ces variations sont étudiées dans de nombreuses expériences que je ne puis résumer ici et qui conduisent à la conséquence suivante :

« L'intensité du courant inducteur restant constante, l'effet » total croît proportionnellement au nombre de ses éléments, » et pour chacun d'eux il est indépendant de la section, en » d'autres termes, en raison directe de la quantité d'électricité » qui le traverse. »

M. Abria a également étudié l'influence de la partie non induite du circuit induit, partie qui agit pour augmenter la résistance que doit vaincre le courant induit et diminue d'autant son intensité.

Les expériences de M. Abria font bien connaître d'une manière exacte et rigoureuse les lois de l'aimantation par les courants induits, mais elles ne donnent pas la mesure de la quantité d'électricité mise en mouvement dans le phénomène

de l'induction. On sait, en effet, aujourd'hui que l'intensité magnétique acquise par une aiguille placée dans une hélice magnétisante ne dépend que de l'intensité maximum acquise à un instant donné par le courant, et n'a par suite aucune relation directe avec la quantité d'électricité qui traverse ce fil; la très courte durée du courant peut compenser son peu d'intensité. La distinction nécessaire entre l'intensité et la quantité du courant induit n'existe pas dans le mémoire de M. Abria; elle n'apparaît pour la première fois que dans les travaux de Henry et de Lenz, travaux qui sont *contemporains* ou *un peu plus récents* que *ceux du physicien bordelais*.

Dans un second mémoire, postérieur de deux ans à celui que je viens d'analyser, M. Abria étudie par des expériences infiniment variées les effets physiologiques, calorifiques et lumineux des courants induits de divers ordres, et remarque le premier que si l'on fait passer des courants induits directs dans l'œuf électrique, sous une pression d'environ deux millimètres, l'aigrette qui part du pôle positif présente des zones alternativement obscures et lumineuses. M. Abria a découvert le phénomène de la stratification de la lumière électrique.

Les observations précédentes n'avaient cependant pas complètement satisfait l'esprit de notre collègue; l'étude des travaux faits à l'étranger sur la mesure et la nature des courants induits de divers ordres lui avait montré ce que ses expériences pouvaient avoir d'incomplet; aussi est-il revenu une troisième fois sur cette question importante des courants induits dans une note ayant pour titre : *Recherches galvanométriques sur les lois de l'induction des courants par les courants*, et publiée en 1844 dans les *Actes de l'Académie de Bordeaux*.

Après avoir remarqué que les courants induits, direct ou inverse, qui paraissent très différents lorsqu'on les compare par les secousses ou l'aimantation, sont au contraire égaux si on fait seulement attention aux déviations qu'ils impriment à l'aiguille d'un galvanomètre, il montre que ces différences

proviennent probablement de ce que la déviation qu'une aiguille déjà aimantée éprouve par l'action d'un courant de courte durée dépend de la quantité totale d'électricité qui le constitue et non pas du mode de propagation de cette quantité d'électricité. De plus, les quantités d'électricité développées au moment de la rupture et de l'établissement du circuit ne diffèrent que par leur sens. « Il est presumable, dit-il, que dans les expériences galvanométriques on mesure la quantité totale d'électricité induite; puisque les lois auxquelles elles conduisent ne s'accordent pas avec celles que l'on déduit du procédé d'aimantation, le degré de magnétisme développé doit dépendre d'une autre propriété des courants induits qui ne varie pas seulement en raison directe de la quantité d'électricité, et qui dépend aussi peut-être de la rapidité plus ou moins grande avec laquelle l'équilibre électrique est rompu. »

Aujourd'hui, nous savons que les courants induits, direct ou inverse, n'ont ni la même durée ni la même intensité maxima. M. Abria a été bien près de le trouver.

En 1825, Arago, développant une remarque faite l'année précédente dans les ateliers de construction de Gambey, avait montré par une expérience de forme saisissante l'action mutuelle qu'exercent l'une sur l'autre une aiguille aimantée et une plaque métallique non magnétique, lorsque l'un des deux corps est en mouvement. Dans ces conditions, il se développe une force dont les effets sont d'augmenter d'une petite quantité la durée des oscillations de l'aiguille et de diminuer rapidement l'amplitude de ses excursions de part et d'autre du méridien magnétique lorsque l'aiguille oscille au-dessus de la plaque en repos. Si, au contraire, la plaque métallique est animée d'un mouvement de rotation rapide, l'aiguille se trouve déviée de sa position d'équilibre et entraînée dans le sens de la rotation du disque. De là le nom de magnétisme de rotation donné à ces phénomènes.

J. Herschel et Babbage, Seebeck, Harris, Prévost et Colladon,

Salgey, Nobili et Antinori, Matteucci ont, de 1825 à 1850, étudié le mode de distribution des courants électriques que la réaction de l'aiguille engendre dans le disque en mouvement, et montré que le magnétisme de rotation est un effet d'induction électrique; mais, en 1855, il restait à rechercher comment l'intensité de la force développée varie avec la distance de l'aimant à la plaque, avec l'épaisseur et la nature de cette dernière.

C'est à élucider des questions complexes que M. Abria a consacré l'important et classique mémoire que je veux analyser ici, et qui est restreint au cas, qui paraît *a priori* devoir être relativement simple, où l'aimant, mobile autour d'un axe vertical, est soumis à l'action d'une plaque horizontale dont le centre coïncide avec la direction du fil de suspension.

M. Abria admet d'abord que la force émanée de la plaque, force qui produit un amortissement rapide des oscillations, est comparable à la résistance d'un milieu et proportionnelle à la vitesse relative de l'aiguille et du disque : c'est l'hypothèse la plus simple et la plus probable que l'on puisse faire. Les oscillations de l'aiguille au-dessus du disque fixe sont alors régies par des formules de mécanique données par Poisson, et relatives au mouvement d'un pendule dans l'air. On sait que, dans ce cas, la durée des oscillations est légèrement augmentée, et que les amplitudes successives forment les termes d'une progression géométrique rapidement décroissante.

M. Abria établit ensuite par l'expérience que l'accroissement des durées d'oscillations est trop faible pour pouvoir être rigoureusement déterminé, vu le petit nombre d'oscillations qu'il est possible d'observer avec précision, à cause de la diminution rapide de leur grandeur, dès que l'aiguille est un peu voisine de la plaque.

La valeur de la force de résistance engendrée par le disque peut, au contraire, se déterminer assez aisément, et plus rigoureusement, par l'observation et le calcul du rapport de deux amplitudes successives. Pour mesurer ces amplitudes, M. Abria

avait superposé à l'aiguille aimantée une sorte d'aiguille d'ivoire terminée par deux séries de divisions circulaires disposées comme celles d'un vernier. Le mouvement de ces divisions était suivi à l'aide d'une lunette-microscope placée devant l'instrument. L'aiguille était d'ailleurs protégée contre l'agitation de l'air par une cage vitrée.

On peut aussi déduire des formules de la mécanique, en supposant la force créée proportionnelle à la vitesse relative des points voisins de l'aiguille et du disque, l'expression de la déviation que subit l'aimant lorsqu'il est placé à une distance connue du disque, tournant avec une vitesse uniforme déterminée; réciproquement, de l'observation de la déviation stable il est possible de remonter à l'expression numérique de la force répulsive appliquée à l'aiguille.

C'est ce second procédé d'expérience que M. Abria a surtout employé dans ses recherches; c'est le seul qui fût possible lorsque l'extrême voisinage de l'aiguille et de la plaque donnait un amortissement des oscillations par trop rapide ou lorsqu'on voulait opérer avec des disques offrant des discontinuités. La mesure des déviations était faite en suivant avec une lunette le mouvement de la pièce d'ivoire superposée à l'aiguille. M. Abria indique d'ailleurs soigneusement dans son mémoire les précautions prises pour corriger les observations de l'effet de la torsion du fil de suspension de l'aiguille, de l'effet du poids du vernier d'ivoire et de l'étrier de suspension, pour mesurer la distance de l'aiguille à la plaque et donner au disque une vitesse de rotation constante et connue. Ces précautions sont telles que l'on peut affirmer que, avec un expérimentateur aussi habile que notre ancien doyen, les observations sont rigoureusement exactes, et que les nombres obtenus peuvent inspirer toute confiance.

Il résulte des expériences multipliées faites par l'une ou l'autre des méthodes précédentes que :

1° Pour la même distance, la force répulsive est proportionnelle à la vitesse relative du disque et de l'aiguille, et que,

dans la méthode du disque tournant, le sinus de l'angle de déviation est proportionnel à la vitesse de rotation ;

2° Que la force développée dans la plaque croît avec l'intensité magnétique de l'aiguille et un peu plus rapidement que celle-ci, et que cette loi de croissance est indépendante de la distance.

Ces premiers résultats sont simples, et l'observation les met facilement en évidence ; mais il n'en est plus de même lorsqu'on cherche la loi qui relie, dans les mêmes circonstances expérimentales, la force résistante et la distance de l'aiguille à la plaque. La complication des résultats est alors extrême, et rien ne paraît pouvoir permettre de prévoir la forme algébrique de l'équation qui lie ces deux quantités.

A l'étude de cette question, M. Abria a cependant consacré un long mémoire, publié en 1862. Cette fois, il employait un appareil spécial construit par la maison Bréguet, et qui, comparé à celui des observations de 1855, présentait quelques perfectionnements importants. Les oscillations du barreau aimanté sont suivies, par la méthode de Gauss et Weber, par le déplacement de l'image d'une règle réfléchie sur un miroir plan fixé à l'aiguille ; le mouvement d'horlogerie était mû par des poids plus ou moins lourds et permettait d'obtenir des vitesses variables dans le rapport de 1 à 20.

Les observations multiples faites avec ce nouvel instrument, beaucoup plus précis que le précédent, ont d'abord permis à M. Abria d'obtenir une vérification complète des résultats de son travail de 1855 ; mais elles n'ont conduit à aucune forme simple pour la loi des distances. Cependant le savant professeur avait pris soin d'étudier séparément le cas où les oscillations de l'aiguille s'effectuent perpendiculairement au plan des disques de cuivre placés symétriquement de part et d'autre de sa position d'équilibre, de manière que leurs centres fussent en regard des pôles, et le cas où les oscillations sont parallèles au plan du disque ; il espérait séparer ainsi les deux composantes de la force qui agit obliquement sur l'aiguille dans les cas analogues à l'expérience primitive d'Arago.

Malgré tous ses efforts, malgré des calculs longs, pénibles, laborieux, M. Abria n'a pu trouver entre la force de résistance engendrée dans le disque et la distance de l'aiguille à ce disque qu'une relation empirique, exponentielle et complexe. Le seul résultat simple qui ressorte des expériences du mémoire de 1862 est que les distances doivent être comptées à partir d'une certaine couche intérieure des plaques métalliques, ce qui prouve que les courants induits que le mouvement de l'aimant développe dans la masse métallique sont répartis dans toute cette masse, et explique par suite l'influence de l'épaisseur des plaques.

J'ajoute ici que la question que M. Abria a laissée sans solution en 1862 n'est pas encore résolue aujourd'hui.

Quoique absorbé par ses recherches sur le magnétisme de rotation, M. Abria ne restait pas indifférent aux questions qui touchaient de plus près à son enseignement de la science, et il s'occupait de donner une forme simple, facile à saisir, à des démonstrations que leurs auteurs n'avaient pas toujours ramenées à une méthode capable d'être acceptée et retenue par les élèves. C'est ainsi qu'il a modifié d'une manière heureuse, sans lui enlever beaucoup de sa généralité, la démonstration des formules relatives à l'action mutuelle de deux aimants dont les axes sont perpendiculaires entre eux. Gauss a traité la question avec une généralité absolue dans son *Vis magnetica*; M. Abria, pour arriver aux mêmes formules, suppose que l'aiguille et le barreau sont réduits à leurs axes. Les calculs sont alors simples et éclairent singulièrement l'exposé de Gauss, qui n'est pas toujours très aisé à suivre. La note sur la *Démonstration de plusieurs formules de Gauss relatives à l'action mutuelle de deux aimants*, publiée en 1861, a, à ce point de vue, rendu de grands services à l'enseignement.

Le but poursuivi par M. Abria dans la rédaction de la note précédente et dans celle de son *Exposé de la théorie de la double réfraction* (1867) a été très heureusement indiqué par

lui-même au début de ce dernier travail. « L'enseignement » secondaire est trop chargé pour qu'il soit utile d'y introduire » l'étude des nombreux phénomènes de la lumière; ceux-ci » devront être nécessairement réservés à l'enseignement supérieur proprement dit, tel qu'il est organisé actuellement pour » la préparation à l'une des trois licences. Il y a tout avantage » dans cet enseignement à s'en tenir, pour l'intelligence des » phénomènes, à des considérations élémentaires qui ne peuvent pas, il est vrai, se passer du secours du calcul, mais » dans lequel celui-ci n'intervient que pour traduire d'une » façon simple en formules les conséquences du raisonnement, » et permettre, dans un très grand nombre de cas, la comparaison entre les résultats de la théorie et ceux de l'observation. »

On serait donc mal venu de demander à l'*Exposé de la théorie de la double réfraction* l'énoncé de quelque théorème nouveau sur la surface de l'onde ou l'indication d'expériences nouvelles; le savant professeur a seulement voulu exposer, sous une forme simple et rigoureuse, les théories d'Huyghens, de Fresnel et de Plucker sur la génération et la forme des surfaces des ondes dans les cristaux uniaxes et dans les cristaux biaxes. Les anciens élèves de la Faculté des sciences de Bordeaux témoigneront tous, avec moi, que l'exposé méthodique, simple et élégant de M. Abria ne laisse rien à désirer sous le rapport de la clarté : c'est un modèle de rédaction.

La note *Sur les couleurs des lames cristallisées dans la lumière polarisée* (1870) a été également écrite au point de vue du cours de physique de la licence physique. T. Young et Fresnel ont donné, en 1814 et 1818, une explication complète du phénomène des colorations que prennent les lames minces cristallisées lorsqu'elles sont placées dans un faisceau de lumière polarisée et vues à travers un prisme biréfringent. Plus tard, Bertin (1861) a étudié d'une manière complète la théorie des courbes isochromatiques que l'on obtient dans un faisceau polarisé convergent; mais la généralité que l'ancien

directeur de l'École normale a voulu donner à ses explications, l'a entraîné à de longs et laborieux calculs qui masquent l'origine et le mécanisme des interférences qui donnent lieu aux colorations. M. Abria, toujours préoccupé de la simplicité des explications qu'il est indispensable de donner à des candidats à la licence, a préféré dans sa note traiter séparément les cas du phénomène des lames minces qui se prêtent le mieux aux vérifications expérimentales, et pour lesquels les résultats de la théorie sont immédiatement comparables à ceux de l'observation. C'est ainsi qu'il trouve successivement, par une analyse presque élémentaire, la loi de variation du diamètre des anneaux circulaires produits par une lame uniaxe, perpendiculaire à l'axe, placée dans un faisceau polarisé convergent; l'équation des hyperboles fournies par une lame uniaxe parallèle à l'axe ou par l'ensemble de deux lames uniaxes parallèles à l'axe et croisées.

L'étude sur la *Loi de la double réfraction dans les cristaux uniaxes* (1873), les recherches sur la *Détermination de la section principale d'un cristal biréfringent taillé sous la forme d'un prisme* (1873), s'adressent plus spécialement aux physiciens. Après avoir fait remarquer que l'observation à l'appareil de Norremberg n'est possible que si le cristal considéré est taillé sous la forme d'une lame mince, M. Abria étudie le mode de propagation de l'onde ordinaire et de l'onde extraordinaire à travers un cristal mis sous la forme d'un prisme, et montre que le rayon extraordinaire engendré par un rayon normal polarisé dans le plan de la section principale de la face du prisme disparaît toutes les fois que la grande diagonale du Nicol est parallèle à la section principale du prisme biréfringent. Le calcul est simple dans le cas du rayon incident normal, un peu plus complexe dans le cas d'une incidence quelconque.

Il peut arriver, suivant la valeur de l'angle du prisme, que le rayon incident, en arrivant sur la seconde face du prisme,

émerge ou éprouve sur cette face la réflexion totale. Dans ce cas, comme on peut, par des expériences préalables, mesurer l'indice de réfraction du rayon ordinaire, il est aisé de calculer la direction de sa sortie et par suite de distinguer entre eux les deux rayons et de reconnaître celui des deux qu'il faut éteindre par une rotation convenable du Nicol.

Le *Moyen de reconnaître l'image ordinaire d'un biréfringent uniaxe taillé sous la forme d'un prisme dans le cas de la réflexion totale sur la seconde face* (1875) a fait l'objet d'une étude spéciale; M. Abria donne, dans le cas de l'incidence normale, une expression simple de la déviation du rayon ordinaire qui émerge après s'être réfléchi une fois à l'intérieur du prisme. Cette expression fournit alors un procédé simple pour trouver le rayon ordinaire et le distinguer du rayon extraordinaire. Le moyen d'obtenir la perpendicularité du rayon incident et de la face du prisme, condition essentielle, est d'ailleurs indiqué dans tous ses détails.

L'ensemble de ces recherches, après avoir été communiqué à l'Académie des Sciences et à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux en 1873, a fait, sous le titre d'*Études sur la double réfraction, — vérification de la loi d'Huyghens*, l'objet d'un important mémoire publié en 1874 dans les *Annales de chimie et de physique*. Le cas où le cristal biréfringent à étudier ne pouvait être mis sous la forme d'une lame mince n'avait pas encore été spécialement considéré par les physiciens; M. Abria a montré tout le parti qu'on pouvait, dans cette circonstance, tirer d'un fragment du corps taillé en prisme.

La théorie des ondes conduit aisément à une règle générale assez simple, successivement indiquée par Biot, Billet et Verdet, permettant de trouver les directions des rayons réfléchis à la surface intérieure d'un cristal de spath ou de quartz; mais cette règle ne paraît pas avoir été soumise à des vérifications expérimentales avant les observations de M. Abria sur la

Double réflexion intérieure dans les cristaux bi-réfringents uniaxes (1875). Si, en effet, la construction géométrique qui résulte des principes de la théorie des ondes est d'un énoncé facile, son exécution demande cependant beaucoup de soins, et sa traduction en formules capables de recevoir des nombres est laborieuse et délicate.

Le savant physicien de la Faculté des sciences de Bordeaux commence par indiquer des règles précises pour cette construction graphique et fait voir qu'il suffit, pour trouver la direction des rayons émergents après une réflexion totale, de tracer une seule fois la surface des ondes. Ensuite il établit par l'analyse les formules successives qui dans chaque cas font connaître l'angle des quatre rayons émergents avec la face prismatique de sortie. Enfin, il termine son travail par le résultat des expériences de comparaison faites sur des prismes de spath et de quartz. Les résultats de ces comparaisons sont des plus satisfaisants.

Le mémoire précédent est le dernier de ceux que M. Abria a consacrés aux vérifications des principes de la théorie des ondes et de leur propagation dans les cristaux biréfringents. Étroitement liés entre eux, se succédant dans un ordre logique, s'appuyant les uns sur les autres, leur ensemble constitue le développement complet d'un des chapitres les plus intéressants de la physique moderne, et fait le plus grand honneur au physicien dont la persistance a su vaincre les difficultés qui se sont successivement présentées à lui.

A partir de 1876, M. Abria revient à des recherches directement liées aux changements que les progrès rapides des théories électriques introduisaient dans ses cours de la Faculté des sciences. C'est ainsi qu'il publie en 1876, dans les *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles*, une *Théorie élémentaire du potentiel électrique* basée sur une définition analogue à celle de la température dans l'étude des phénomènes de la chaleur et fondée sur la mesure par la balance de Coulomb de la répulsion entre deux sphères égales

également électrisées. On peut d'ailleurs vérifier par l'expérience que le potentiel, ainsi défini, est proportionnel à la quantité d'électricité du corps et en raison inverse du rayon de la sphère électrisée. L'expression algébrique du potentiel $\frac{M}{R}$ ainsi trouvée, on peut montrer qu'il mesure le travail effectué pour amener l'unité d'électricité de l'infini à la surface de la sphère (définition de Maxwell), et l'employer à la mesure des pressions exercées par un corps électrisé sur le milieu ambiant et de l'énergie électrique.

Dans son étude *Sur les surfaces équipotentielles* (1880), M. Abria déduit de la définition du potentiel adoptée par Maxwell les principales propriétés de ces surfaces, montre comment on peut, dans quelques cas simples, trouver leur forme et tracer leurs contours.

Enfin, la note *Sur les unités de Gauss* (1881) procède encore du même désir d'éclaircir, jusque dans les moindres détails, une question assez complexe : celle de l'unité qui a été choisie par Gauss et Weber dans leurs observations sur l'intensité absolue de la force magnétique terrestre. Le mémoire de Gauss est peu lu dans son texte original, et il a été si mal traduit dans les *Annales de chimie et de physique*, que le commentaire de M. Abria a été une chose utile.

Quand, comme je viens de le faire, on relit en quelques semaines l'ensemble des mémoires scientifiques de notre regretté collègue, on ne peut s'empêcher d'être vivement frappé de la somme considérable de travail qu'ils représentent, en même temps que de la méthode et de l'unité qui y règnent. M. Abria avait dès sa jeunesse fait deux parties de sa vie : l'une était consacrée à ses élèves, à ses étudiants, et c'est pour eux qu'il a rédigé avec une limpidité parfaite, avec un art d'exposition particulier, celles de ses notes qui ne renferment pas de choses nouvelles ; l'autre fut employée à aider aux progrès de la physique par ses observations sur l'aimantation par les cou-

rants d'induction, le magnétisme de rotation. Dans tous ces travaux, il se révèle comme un expérimentateur des plus ingénieux, habile à varier la forme d'une expérience, et comme un dialecticien de premier ordre; il n'abandonne jamais une question qu'après l'avoir résolue, et la solution d'un premier problème n'est pour lui que la marche sur laquelle il s'élèvera pour aborder avec sécurité l'étude d'un phénomène plus complexe. Pour suivre cette voie rigoureuse et logique, il fallait la ténacité, la persévérance, la patience qui ont donné à la personnalité scientifique de M. Abria un caractère si particulier de dignité.

Avec M. Abria, pas une journée n'était perdue, et c'était merveille que de le voir passer, sans trace de fatigue, d'une leçon difficile à la rédaction d'un rapport sur une question scientifique intéressant l'avenir de la ville de Bordeaux, ou à la présidence d'une commission dans laquelle se débattait la question toujours controversée et jamais résolue de la rectification du cours de la Gironde.

Ces qualités du physicien, notre doyen les apportait d'ailleurs tout entières dans sa vie privée et dans ses relations avec ses collègues. D'un calme que rien ne paraissait émouvoir, il ne prenait jamais de résolutions brusques; mais, lorsque la réflexion lui avait montré la voie qui devait conduire à la vérité, le devoir à accomplir, il restait inébranlable dans ses desseins et les poursuivait sans cesse, ne croyant sa mission terminée que le jour où il avait fait triompher la cause de la vérité, du bien et de la justice. Peu prodigue de démonstrations d'amitié, il cachait derrière un accueil parfois un peu sévère une bonté inépuisable et une indulgence affectueuse dont ses amis et ses élèves ont eu bien souvent la preuve.

Arrivant à Bordeaux, jeune encore, dans une Faculté qui comptait parmi ses membres des hommes éminents comme le naturaliste Isidore Geoffroy-Saint-Hilaire, le mathématicien Le Besgue, le chimiste A. Laurent, il sut dès le premier jour s'attirer l'estime de ses collègues par la dignité de son carac-

tière et son ardeur pour les progrès de la science à laquelle il s'était dévoué. En même temps il faisait, dans l'organisation du cabinet de physique, preuve des qualités qui distinguent l'administrateur. Aussi personne ne fut surpris de le voir, en 1845, promu par le Gouvernement à la dignité de doyen. A ce titre, M. Abria a administré et dirigé la Faculté des sciences pendant quarante et un ans (24 septembre 1845—20 novembre 1886), et jamais son autorité n'a été discutée. Il était pour nous non pas le dépositaire d'un pouvoir donné par l'administration, mais un collègue vénéré, un ami dont nous étions heureux d'écouter les conseils et de devancer les désirs. Nous savions que les uns et les autres étaient dictés par une bienveillance inépuisable et inspirés par l'amour profond de l'enseignement et de la science.

A Bordeaux, l'autorité morale de M. Abria était incontestée : on savait qu'il n'en usait que pour le bien de ses élèves, le développement de la Faculté, les progrès de la physique. Sa présence dans une Commission était un sûr garant du succès des études pour lesquelles elle avait été instituée.

C'est ainsi qu'il figure en 1851 parmi les premiers fondateurs de la *Société des Sciences physiques et naturelles*, qu'il a présidée deux fois, en 1861 et 1873, et dont il est resté le secrétaire général de 1875 à 1891 ; nos *Mémoires* montrent combien il fut un membre assidu de nos réunions de quinzaine. C'est encore lui que Le Verrier, voulant organiser les études météorologiques en France, fait, le 1^{er} août 1865, nommer président de la Commission météorologique de la Gironde, dont il a dirigé les études de 1865 à 1886. Enfin lorsque, en mai 1877, l'Observatoire de Bordeaux a dû être organisé, M. Abria se trouve encore appelé par la confiance du gouvernement et de la municipalité à présider la Commission chargée de pourvoir à la construction de cet établissement et d'en commander les principaux instruments.

Toute cette vie de travail, pendant laquelle M. Abria s'était

généreusement dépensé pour les progrès de la science, méritait certes une récompense : il l'a trouvée dans la création du palais des Facultés actuelles. C'est lui qui, en 1885, a eu la joie de présider au transport dans un véritable cabinet de physique des instruments précieux, témoins de ses recherches, qu'il avait toujours vus installés dans les greniers de la rue Montbazou. En nous quittant, en 1886, il a été heureux de penser que si ses forces s'étaient épuisées dans des laboratoires obscurs et exigus, il léguait à ses successeurs une Faculté digne de la science et de l'Université de Bordeaux. A cet égard, nous avons tous contracté envers lui une dette que nos travaux seuls peuvent payer. Efforçons-nous d'être dignes du souvenir impérissable qu'il laisse parmi nous.

Modeste entre tous, M. Abria n'avait jamais cherché les honneurs, mais ceux-ci étaient peu à peu venus à lui. Membre de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Bordeaux depuis 1842 (10 mars), il avait présidé cette Compagnie en 1849 et 1857 et avait presque toujours fait partie de son Conseil. Le 13 décembre 1880, l'Académie des Sciences l'avait, par un vote unanime, nommé son correspondant dans la section de physique (1). Enfin, chevalier de la Légion d'honneur depuis le 11 décembre 1849, il était devenu officier le 14 août 1867.

Le rôle de M. Abria a été considérable dans Bordeaux. Un hommage public lui était dû. Je remercie mes collègues de la Faculté des sciences et de la Société des Sciences physiques de m'avoir permis d'être l'interprète de leurs sentiments d'amitié et de reconnaissance.

(1) M. Abria avait été deux fois présenté par la section de physique pour le titre de correspondant. La première fois (28 mai 1855), il échoua contre Delzenne; la seconde fois (13 mai 1867), l'Académie lui préféra Hirn. Enfin, le 13 décembre 1880, il fut élu en remplacement de Lisajous.

CATALOGUE DES TRAVAUX DE J.-J.-B. ABRIA

1. Recherches sur les propriétés des rayons chimiques de la lumière solaire. (Thèse de chimie pour le doctorat ès sciences physiques.) — Paris, 1838, 16 p. in-4°

2. Recherches sur la diffraction de la lumière. (Thèse de physique pour le doctorat ès sciences physiques.) — Paris, 1838, 16 p. in-4°. — (*Journal de Liouville*, t. IV, 1839, p. 248-260.)

3. Mémoire sur quelques phénomènes mécaniques qui accompagnent les décharges électriques. (*Annales de chimie et de physique*, t. LXXIV, 1840, p. 186-199. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XI, 1840, p. 166. — *Annales de Poggendorf*, t. LIII, 1841, p. 589.)

4. Recherches sur l'aimantation par les courants. (*Annales de chimie et de physique*, t. I, 1841, p. 385-439. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XI, 1840, p. 22, et t. XII, 1841, p. 861.)

5. Sur les lois de l'induction des courants par les courants. (*Annales de chimie et de physique*, t. III, 1841, p. 5-65, et t. VII, 1843, p. 462-488. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XII, 1841, p. 890; t. XIII, 1841, p. 426; t. XIV, 1842, p. 478; t. XVI, 1843, p. 913.)

6. Sur l'induction électrodynamique par M. Henry, de Princeton. Extrait et analyse. (*Annales de chimie et de physique*, t. III, 1841, p. 394-436.)

7. Sur quelques propriétés physiologiques des courants d'induction. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. IV, 1842, p. 139-150.)

8. Résumé des observations météorologiques faites à Bordeaux du 1^{er} mai 1842 au 30 avril 1843. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. V, 1843, p. 299-316.)

9. Note sur l'emploi du prisme biréfringent pour la mesure de l'intensité de l'éclairage au gaz. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. V, 1843, p. 352-356.)

10. Recherches galvanométriques sur les lois de l'induction des courants par les courants. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. VI, 1844, p. 1-11.)

11. Note sur la chaleur dégagée dans l'hydratation de l'acide sulfu-

rique. (*Annales de chimie et de physique*, t. XII, 1844, p. 167-176. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, 1844, p. 888.)

12. Sur l'emploi des combustibles pour les chauffages intermittents. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. VII, 1845, p. 25-36.)

13. Note sur la chaleur dégagée dans la combustion de l'hydrogène et du phosphore par le chlore. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXII, 1846, p. 372.)

14. Sur la déclinaison, l'inclinaison et l'intensité magnétiques à Bordeaux. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. X, 1848, p. 37-44.)

15. Rapport sur divers perfectionnements apportés aux compteurs à gaz. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. XII, 1850, p. 509-520.)

16. Note sur un anémomètre et un anémoscope à indications continues. (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, t. III, 1851, p. 179. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXII, 1851, p. 683.)

17. Recherches sur le magnétisme de rotation. (*Annales de chimie et de physique*, t. XLIV, 1855, p. 172-204. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIX, 1854, p. 200, et t. XL, 1855, p. 694. — *Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III, p. 210.)

18. Description du galvanomètre de Weber. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III, 1857, p. 221.)

19. Vitesse de la lumière dans les différents milieux. (Moigno, *Cosmos*, t. XVII, 1860, p. 261. — *Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III, 1860, p. 454.)

20. Étude sur la constitution d'un rayon dans la théorie des ondes. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III, 1860, p. 454.)

21. Aberration de la lumière. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III, 1860, p. 455.)

22. Démonstration de plusieurs formules de Gauss relatives à l'action mutuelle de deux aimants. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. II, 1861, p. 58-72.)

23. Sur l'induction électrique dans les plaques épaisses. (*Annales de chimie et de physique*, t. LXV, 1862, p. 257-316.)

24. Sur les lois de l'induction électrique dans les masses épaisses. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LIII, 1861, p. 964. — *Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III, 1861, p. 469-471.)

25. Résultat de quelques observations pluviométriques. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. XXV, 1863, p. 491-496.)

26. Influence exercée par la longueur d'un barreau de fer doux sur la loi suivant laquelle l'intensité magnétique développée dans ce barreau par l'action d'un courant électrique augmente avec le diamètre. (*Moigno, Les Mondes*, t. V, 1834, p. 224-225.)

27. Sur l'identité de la chaleur et de la lumière. (*Actes de l'Académie de Bordeaux*, t. XXVII, 1865, p. 499-536.)

28. Action qu'un aimant peut éprouver par une plaque ou un système de plaques quand on fait varier le diamètre. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III, 1865, p. 471.)

29. Observations sur la note de M. Baudrimont intitulée « De la non-identité de la chaleur et de la lumière ». (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. IV, 1866, p. 77-82.)

30. Essai d'un exposé de la théorie de la double réfraction. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. V, 1867, p. 139-144.)

31. Note sur la chaleur spécifique de la farine de froment. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. V, 1867, p. 370-371.)

32. I. De quelques propriétés générales des corps. — II. Voyage de la lumière au travers des cristaux, ou de la structure des corps étudiée à l'aide de leurs propriétés optiques. (Insérées dans les Conférences faites à la gare Saint-Jean, à Bordeaux, sous le patronage de la Compagnie des chemins de fer du Midi. — 2 vol., petit in-18; Paris, 1867-1868.)

33. Note sur les couleurs des lames cristallisées dans la lumière polarisée. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. VIII, 1870, p. 53-80.)

34. Observations sur les variations horaires de la déclinaison de l'aiguille aimantée, du lundi 29 au mardi 30 août 1870. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. VIII, 1870, p. 81-84.)

35. Sur les courbes isochromatiques. (*Journal de physique*, t. I, 1872, p. 273-281 et 326-332.)

36. Loi de la double réfraction chez les uniaxes. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. IX, 1873, p. xxiv.)

37. Note sur la détermination de la section principale d'un cristal biréfringent taillé sous la forme d'un prisme. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. IX, 1873, p. 499-509.)

38. Vérification de la loi d'Huyghens par la méthode du prisme. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, 1873, p. 814.)

39. Double réfraction. Directions des mouvements vibratoires des rayons réfractés dans les cristaux uniaxes. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, 1873, p. 1268.)

40. Études de double réfraction. Vérification de la loi d'Huyghens. (*Annales de chimie et de physique*, t. I₈, 1874, p. 289-317. — *Journal de physique*, t. IV, 1875, p. 221-324.)

41. Sur un moyen de reconnaître l'image ordinaire d'un biréfringent uni-axe taillé sous la forme d'un prisme dans le cas de la réflexion totale. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. XI, 1875, p. 443-446.)

42. Lois de la double réflexion intérieure dans les cristaux biréfringents uniaxes. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIX, 1874, p. 1253, et t. LXXX, 1875, p. 826. — *Annales de chimie et de physique*, t. V₈, 1875, p. 550-570. — *Journal de physique*, t. IV, 1875, p. 204-206.)

43. Notice sur la vie et les travaux de V.-A. Le Besgue, par J.-J.-B. Abria et J. Houël. (*Bull. di Bibl. Boncompagni*, t. IX, 1876. — *Nouv. Ann. de mathématiques*, t. XVI₁, 1876, p. 115.)

44. Théorie élémentaire du potentiel électrique. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. I₂, 1876, p. 413-440.)

45. Note relative à l'expérience de Fizeau et Foucault sur les franges d'interférence produites dans un spectre pur par l'interposition d'une lame cristallisée. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. I₂, 1875, p. xxii.)

46. Note sur la déclinaison et l'inclinaison magnétique à Bordeaux. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. I₂, 1875, p. xxxi.)

47. Sur la loi de l'action des courants angulaires. (*Journal de physique*, t. VI, 1877, p. 342-345.)

48. Conclusions de la variation des axes des cristaux, par la chaleur, dans le gypse. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III₂, 1880, p. xli.)

49. Sur les surfaces équipotentiellles. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. III₂, 1880, p. 257-283.)

50. Sur les unités de Gauss. (*Mémoires de la Soc. des Sciences phys. et nat. de Bordeaux*, t. V₂, 1883, p. 15-25.)

PRINCIPALES DATES DE LA VIE DE J.-J.-B. ABRIA

Né à Limoges le.....	19 mars	1811.
Mort à Bordeaux le.....	14 avril	1892.
T. III (4 ^e Série).		22

Élève de l'École normale supérieure....	1 ^{er} novembre	1831.
Licencié ès sciences physiques.....	20 août	1833.
Licencié ès sciences mathématiques....	22 août	1834.
Agrégé des sciences.....	8 septembre	1834.
Professeur au Collège royal de Limoges.	10 octobre	1834.
Professeur au Collège royal Henri IV...	30 septembre	1836.
Docteur ès sciences physiques.....	28 décembre	1838.
Chargé de cours à la Faculté des sciences de Bordeaux.....	30 novembre	1838.
Professeur titulaire de physique à la Faculté des sciences de Bordeaux....	15 octobre	1839.
Doyen de la Faculté des sciences..	} du au	24 septembre 1845
		1 ^{er} novembre 1886.
Officier de l'Instruction publique.....	15 octobre	1839.
Chevalier de la Légion d'honneur.....	11 décembre	1849.
Officier de la Légion d'honneur	14 août	1867.

SUR LE POUVOIR ROTATOIRE SPÉCIFIQUE DES CORPS ACTIFS DISSOUS

PAR M. A. AIGNAN

INTRODUCTION

En 1815, Biot découvrit que l'essence de térébenthine avait la propriété de dévier le plan de polarisation d'un faisceau lumineux se propageant à son intérieur.

L'illustre physicien attribua le phénomène « aux actions successives des particules mêmes de l'essence » (1). Il constata, en effet, que la rotation était proportionnelle à l'épaisseur du liquide traversé et indépendante de l'état de repos ou de mouvement des molécules. D'une longue et belle série de recherches, il crut pouvoir conclure que les substances actives diluées dans un dissolvant inactif n'éprouvaient pas de changement dans leurs propriétés élémentaires relatives à leur action sur la lumière polarisée. Guidé, en outre, par des considérations théoriques que nous allons rappeler, il fut conduit à faire porter l'étude de l'action des corps actifs sur la lumière polarisée non pas sur la considération de la rotation ω donnée immédiatement par l'expérience, mais sur celle de l'expression

$$[\omega] = \frac{\omega}{l\varepsilon\delta},$$

où ω représente la rotation due à une colonne de dissolution de longueur l , de densité δ et de concentration ε .

(1) *Mémoires de l'Institut de France*, 1815.

(2) *Mémoires de l'Institut de France*, t. XIII, p. 144 et suiv.

« Nommons ω , dit Biot ⁽²⁾, l'arc moyen de rotation ainsi
 » observé à travers l'épaisseur l , et soit $[\omega]$ l'arc relatif au
 » même système de rayons simples qui s'observerait dans la
 » même substance à travers une épaisseur égale à l'unité. Ces
 » arcs, d'après la loi fondamentale du phénomène, sont rigou-
 » reusement proportionnels aux épaisseurs; on aura donc évi-
 » demment

$$[\omega]l = \omega, \quad \text{d'où} \quad [\omega] = \frac{\omega}{l}.$$

« Soit $[a]$ la même quantité pour le cristal de roche. Si l'on
 » veut prendre pour unité la force rotative exercée par le cristal
 » de roche et représenter par K celle de la substance qu'on lui
 » compare, on aura évidemment

$$K = \frac{[\omega]}{[a]}, \quad \text{d'où} \quad K = \frac{\omega}{[a]l},$$

« de sorte que K pourra être calculé numériquement, puisque
 » les trois éléments qui le composent sont observables...

« Mais ceci ne donne que le rapport des forces totales qui
 » sont immédiatement observables dans l'état actuel de densité
 » des substances comparées, en considérant chaque substance
 » en masse. Pour conclure de là le rapport des *forces molécu-*
 » *laïres* qui produisent ces résultats, il faut réduire ces relations
 » à ce qu'elles seraient dans le cas d'une commune densité.
 » Afin d'embrasser tous les cas de ce genre qui peuvent se
 » réaliser, nous concevrons que la substance qui produit la
 » rotation ne soit pas pure, mais qu'elle se trouve dissoute ou
 » mélangée dans une autre qui n'exerce pas ce genre d'action.
 » Supposons qu'elle entre ainsi dans chaque unité de poids du
 » mélange pour une fraction exprimée par ϵ , et que la densité
 » observable de ce mélange soit δ ; nommons alors $[\omega]$ l'arc de
 » rotation que la substance active, employée à l'état de pureté,
 » produirait sur une certaine espèce de rayons simples avec
 » une épaisseur de un millimètre, si elle était réduite à une
 » densité égale à *un*. Maintenant, avec la densité δ et l'épais-
 » seur l , elle imprimera aux mêmes rayons une rotation expri-

» mée par $[\omega]l\delta$; mais puisqu'elle n'entre dans le mélange que
 » pour la fraction ϵ sur chaque unité de poids, l'arc réel de
 » rotation à travers l'épaisseur l devra être réduit dans la même
 » proportion, c'est-à-dire qu'il sera simplement $[\omega]l\epsilon\delta$. Or,
 » puisqu'on l'observe égal à ω , on aura

$$\omega = [\omega]l\epsilon\delta,$$

» d'où l'on conclura

$$[\omega] = \frac{\omega}{l\epsilon\delta}.$$

» Cette valeur de $[\omega]$, ramenée à des termes exactement com-
 » parables pour toutes les substances, nous donne la mesure
 » de ce que j'appellerai la *force de rotation moléculaire*. Si
 » l'épaisseur l soumise à l'observation est entièrement com-
 » posée de substance active, ϵ devient égal à l'unité, de sorte
 » que la formule embrasse tous les cas possibles. »

Au lieu d'adopter, pour désigner la quantité dont on vient de voir la définition, la dénomination de *force de rotation moléculaire*, on a généralement adopté depuis Biot l'expression de *pouvoir rotatoire moléculaire*.

Si l'on remarque que $\epsilon\delta$ est égal à la masse ρ de la substance active contenue dans l'unité de volume, l'expression de $[\omega]$ peut s'écrire plus simplement

$$[\omega] = \frac{\omega}{l\rho},$$

et l'on voit que cette quantité mériterait plutôt le nom de *pouvoir rotatoire spécifique*. Comparer les valeurs de $[\omega]$ ainsi calculées pour différents corps, c'est en effet comparer les pouvoirs rotatoires de ces corps sous une même épaisseur et à *masses spécifiques égales*.

Si l'on voulait considérer une grandeur méritant à proprement parler le nom de pouvoir rotatoire moléculaire, il faudrait prendre en considération le nombre de molécules actives intervenant, toutes choses égales d'ailleurs, dans l'effet observé.

Soit un faisceau de lumière polarisée, de section égale à l'unité de surface; à un trajet égal à l'unité de longueur cor-

respondrait une rotation $\frac{\omega}{l}$. Soit N le nombre de molécules actives rencontrées par le faisceau; l'effet attribuable à une molécule serait

$$[\omega'] = \frac{\omega}{lN}.$$

Soit π la masse moléculaire de la substance, N étant le nombre de molécules actives par unité de volume; sa masse spécifique sera

$$\rho = N\pi,$$

d'où

$$N = \frac{\rho}{\pi},$$

et par suite

$$[\omega'] = \pi \frac{\omega}{l\rho}.$$

Il y a donc entre le pouvoir rotatoire *moléculaire* $[\omega']$ tel que nous venons de le définir et le pouvoir rotatoire *spécifique*, improprement appelé moléculaire, la relation de proportionnalité

$$[\omega'] = \pi[\omega].$$

On peut donc, dans l'interprétation des observations relatives à la polarisation rotatoire, ne rien changer aux habitudes prises, et considérer avec Biot la quantité $[\omega]$, sauf à lui donner le nom de *pouvoir rotatoire spécifique*.

« Un caractère spécial de ce pouvoir, dit Biot ⁽¹⁾, caractère » que sa définition exige et que l'expérience confirme, c'est de » rester invariable sous toutes les influences qui modifient » seulement les distances mutuelles des groupes moléculaires » sans altérer entièrement leur constitution. »

En particulier, d'après le célèbre physicien, $[\omega]$ devrait être indépendant de la nature du dissolvant et de l'état de concentration des liqueurs. Des expériences très complètes sur le sucre dissous dans l'eau ont appuyé cette manière de voir; les travaux de M. Gernez ⁽²⁾ sur les vapeurs de canphre, les

(1) *Mémoires de l'Institut de France*, t. XV.

(2) *Annales de l'École normale supérieure*, t. I.

essences d'orange, de bigarade, de térébenthine, l'ont confirmée d'une façon remarquable.

Toute variation de $[\omega]$, d'après Biot, décèlerait donc une modification de la molécule, la réalisation de groupements chimiques nouveaux dans la dissolution.

« En exceptant le cas probablement très rare, dit-il, où le » pouvoir rotatoire des éléments ne serait pas altéré et où » l'épreuve de la lumière polarisée ne pourrait évidemment » faire distinguer la combinaison d'un simple mélange, toute » formation, même partielle, d'un système moléculaire nouveau » sera manifestée immédiatement par les variations de $[\omega]$, du » moins si l'on varie les proportions pondérables des deux » principes entre des limites suffisamment étendues. Et alors » la loi numérique de ces valeurs pourra faire connaître si la » combinaison qui se forme s'opère en proportions définies ou » non définies ⁽¹⁾. »

Biot attachait une importance considérable à cette étude des corps actifs dissous, car il pensait que l'examen au polarimètre de semblables dissolutions permettrait d'en effectuer l'analyse *qualitative* et *quantitative* et de déterminer les « états d'équilibre ou de mouvement » ⁽²⁾ des composés en présence dans les liqueurs examinées.

Soit, en effet, une masse fixe P d'un corps A dont la dissolution est active sur la lumière polarisée. On la met en présence de masses Q variables et graduellement croissantes à partir de zéro d'une deuxième substance B soluble comme la première, mais dénuée de pouvoir rotatoire. De plus, on suppose que le poids total de la dissolution est constant et égal à M, et l'on désigne par n le rapport défini qui, dans la combinaison des corps A et B, existe entre les masses de ces deux éléments.

Pour les premières liqueurs contenant une masse faible du corps B inactif, la masse invariable P de substance active se

⁽¹⁾ *Mémoires de l'Institut de France*, t. XV.

⁽²⁾ Il faut entendre ces expressions dans le sens d'équilibre chimique ou de modification graduelle des composés en présence.

sépare en deux parties : l'une égale à $\frac{Q}{n}$, saturée par la masse Q du corps B, ce qui forme une masse de combinaison égale à $\frac{Q}{n} + Q$; l'autre, $P - \frac{Q}{n}$, qui reste libre dans le système en gardant son état primitif. Si donc A exerce dans cet état un pouvoir rotatoire propre $[\alpha]$, il le conservera dans le système pour la portion $P - \frac{Q}{n}$ qui n'est pas entrée en combinaison. La

concentration correspondante étant $\frac{P - \frac{Q}{n}}{M}$, il en résulte une rotation exprimée par

$$[\alpha] l \delta \frac{P - \frac{Q}{n}}{M},$$

dans les conditions d'épaisseur l et de densité δ où le système s'observe.

De son côté, la combinaison de masse $\left(\frac{Q}{n} + Q\right)$ agissant avec le pouvoir rotatoire $[\alpha]$ produira dans les mêmes circonstances une rotation exprimée par

$$[\alpha] l \delta \frac{Q + \frac{Q}{n}}{M}.$$

La déviation totale observée ω sera la somme de ces déviations partielles, ce qui donne la relation

$$\omega = [\alpha] \frac{l \delta \left(P - \frac{Q}{n}\right)}{M} + [\alpha] \frac{l \delta \left(Q + \frac{Q}{n}\right)}{M},$$

d'où l'on tire

$$(1) \quad [\alpha] + \frac{[\alpha](n+1) - [\alpha]}{n} \frac{Q}{P} = \frac{M \omega}{Pl \delta}.$$

$[\alpha]$ est constant, comme étant le pouvoir rotatoire propre de la substance active, et, de plus, il est déterminable par l'expérience. Le facteur $\frac{[\alpha](n+1) - [\alpha]}{n}$ est pareillement constant

d'après la nature des termes qui le composent. Ainsi, le premier membre de l'équation croît proportionnellement au rapport $\frac{Q}{P}$.

Il en doit donc être de même du second membre si le mode de combinaison est bien défini comme nous l'avons supposé. Pour le savoir, il suffira de calculer les valeurs de ce second membre pour des groupes de valeurs différentes de P et de Q avec les éléments ω , l , δ que donnera l'observation. La ligne droite représentant les valeurs de $\frac{M\omega}{Pl\delta}$ en fonction de $\frac{Q}{P}$ permettra de trouver les valeurs des constantes $[a]$ et $\frac{[a](n+1) - [a]}{n}$.

Supposons maintenant que le corps inactif B soit en excès par rapport à la masse invariable du corps actif A . La masse de B se divise en deux parties : une masse nP qui se combine à la masse P de A pour donner un composé de masse égale à $(n+1)P$, et le reste $Q - nP$ du corps B est inactif. Dans ces conditions, la concentration du composé actif que contient la dissolution est

$$\epsilon = \frac{(n+1)P}{M};$$

done, en représentant comme tout à l'heure par $[a]$ le pouvoir rotatoire spécifique de ce composé, on aura

$$[a] = \frac{M\omega}{(n+1)Pl\delta},$$

d'où

$$(2) \quad (n+1)[a] = \frac{M\omega}{Pl\delta}.$$

Si la combinaison des deux substances mises en présence dans la dissolution se fait suivant un rapport invariable, le nombre n qui désigne ce rapport sera constant. Si d'ailleurs $[a]$ est aussi une constante, l'expérience devra montrer que, dans le cas où les dissolutions contiennent un excès de corps *inactif*, on a

$$\frac{M\omega}{Pl\delta} = (n+1)[a] = \text{const.},$$

et elle donnera ainsi le moyen de déterminer $(n+1)[a]$.

D'autre part, les valeurs de $[a]$ et de $\frac{[a](n+1) - [a]}{n}$ étant connues par les observations relatives aux dissolutions contenant un excès de corps *actif*, on pourra en déduire les trois quantités

$$[a], [x] \text{ et } n.$$

Les considérations qui précèdent sont résumées dans le tableau suivant :

Liqueurs de masse M renfermant une masse P de substance active A et des masses variables Q de substance inactive B, le rapport défini suivant lequel ces deux corps s'unissent étant n.

1^{er} CAS : $Q < nP$.

$$\text{Masse libre de substance active A,} \quad P - \frac{Q}{n}$$

$$\text{Pouvoir rotatoire de A,} \quad [a]$$

$$\text{Rotation produite,} \quad [a] l \delta \frac{P - \frac{Q}{n}}{M}$$

$$\text{Masse de la combinaison formée,} \quad \frac{Q}{n} + Q$$

$$\text{Pouvoir rotatoire de la combinaison,} \quad [x]$$

$$\text{Rotation produite,} \quad [x] l \delta \frac{Q + \frac{Q}{n}}{M}$$

$$\text{Rotation totale observée,} \quad \omega = [a] l \delta \frac{P - \frac{Q}{n}}{M} + [x] l \delta \frac{Q + \frac{Q}{n}}{M};$$

d'où l'équation (1)

$$[a] + \frac{[a](n+1) - [a]}{n} \frac{Q}{P} = \frac{M\omega}{Pl\delta}.$$

2^e CAS : $Q > nP$.

$$\text{Masse libre de substance active,} \quad 0$$

$$\text{Masse de substance inactive combinée,} \quad nP$$

$$\text{Masse de la combinaison formée,} \quad (n+1)P$$

$$\text{Pouvoir rotatoire de la combinaison,} \quad [x]$$

$$\text{Rotation observée,} \quad \omega = [x] l \delta \frac{(n+1)P}{M};$$

d'où l'équation (2)

$$(n + 1) [\alpha] = \frac{M \omega}{P l \delta}.$$

On voit ainsi que si l'on envisage toutes les phases que peut parcourir le système, les valeurs de l'expression $\frac{M \omega}{P l \delta}$ en fonction de $\frac{Q}{P}$ sont représentées par les ordonnées de deux lignes droites qui se coupent.

La droite représentée par l'équation (1), c'est-à-dire celle qui correspond au cas où la substance active A est en excès, est inclinée sur l'axe des x . La droite représentée par l'équation (2), c'est-à-dire celle qui correspond au cas où la substance inactive B est en excès, est au contraire parallèle à cet axe. Le point où les deux droites se coupent répond au cas spécial $Q = nP$ pour lequel les deux substances se saturent mutuellement d'une manière complète.

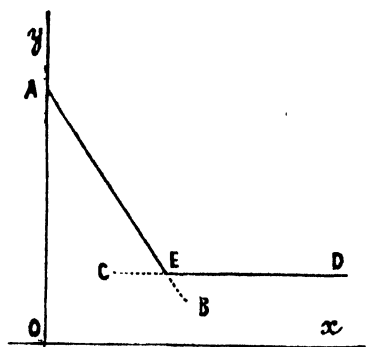


Fig. 1.

Telles sont les déductions tirées par Biot de l'invariabilité du pouvoir rotatoire spécifique. Elles ont paru des plus importantes à ce physicien pour l'étude de la constitution des dissolutions; mais dès qu'il a voulu appliquer les règles qui précèdent, il a trouvé des résultats peu conformes à ses prévisions. L'acide tartrique dissous, qu'il examina tout d'abord, lui fournit, pour représenter les valeurs de l'expression $\frac{M \omega}{P l \delta}$, une hyperbole, au lieu des deux droites AB, CD. D'autre part, les physiciens qui, comme Landolt, ont depuis étudié les variations du pouvoir rotatoire spécifique $[\omega] = \frac{\omega}{l \epsilon \delta}$, $[\omega] = \frac{M \omega}{P l \delta}$, ont cru pouvoir affirmer que ce n'était pas là une exception et que tous les corps se comportaient d'une manière analogue à l'acide tartrique.

Réunissant dans un important mémoire ⁽¹⁾ ses nombreuses mesures à celles qui avaient été faites avant lui, et notamment à celles d'Oudemans ⁽²⁾, Landolt arriva à cette conclusion que l'on a en général

$$[\omega] = A + Bq + Cq^2,$$

q étant le tant pour cent de dissolvant contenu dans la dissolution.

Il semblait, d'après cela, que l'on dût renoncer à considérer comme générale la loi de Biot

$$[\omega] = \text{const.}$$

En effet, M. Bertin, après avoir résumé dans les *Annales de chimie et de physique* ⁽³⁾ le mémoire de Landolt, ajoutait : « On n'en peut plus douter après avoir lu ce tableau, le pouvoir » rotatoire spécifique d'un corps en dissolution n'est pas une » constante, il varie avec le degré de concentration tantôt dans » un sens, tantôt dans l'autre.

» Alors on s'apercevra que, pour toutes les dissolutions du » même corps, les courbes partent du même point, ou que » toutes les formules empiriques ont sensiblement le même » terme A, indépendant de la variable. C'est ce terme constant » qui représente le pouvoir rotatoire spécifique du corps pur, » quels que soient les dissolvants qu'on ait employés pour » l'observer en dissolution. »

Les expériences n'autorisaient pas une affirmation aussi catégorique, car elles étaient loin de donner pour A rigoureusement la même valeur lorsqu'un même corps était examiné dans différents dissolvants. Ainsi, pour le tartrate d'éthyle on trouvait $A = 8.09$ ou $A = 8.42$, suivant que le dissolvant était l'eau ou l'esprit de bois. Pour le camphre, les valeurs de A étaient 54.4 et 56.2, suivant que ce corps était observé en dissolution dans l'alcool éthylique ou dans l'alcool méthylique. Si le dissolvant avait agi uniquement pour écarter les molécules

(1) *Annales de Liebig*, 1877.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. CXLVIII, 1873.

(3) *Annales de chimie et de physique*, t. XIII, série 5,

actives, on aurait dû trouver aux dilutions extrêmes observées des valeurs de $[\omega]$ très peu différentes. Or, il n'en était pas ainsi. Aux dilutions extrêmes, le tartrate d'éthyle donnait dans l'eau $[\omega] = 28.12$ et dans l'esprit de bois $[\omega] = 11.9$; la nicotine donnait dans l'alcool $[\omega] = 138.59$ et dans l'eau $[\omega] = 74.13$; l'essence de térébenthine donnait dans l'alcool $[\omega] = 38.79$ et dans l'acide acétique $[\omega] = 40.72$. Pourquoi ne pas voir là des indices de réactions chimiques capables de modifier les molécules actives?

Ces réserves ne paraissent pas avoir été faites, et la loi de Biot parut définitivement condamnée. On ne la considéra plus que comme une exception curieuse présentée par un ou deux corps particuliers.

Mais n'est-on pas allé trop loin? Doit-on considérer comme des exceptions de même nature à la loi de Biot celles que présentent, d'une part, les dissolutions de sucre dans l'eau, et, d'autre part, les dissolutions d'essence de térébenthine dans l'acide acétique, du tartrate d'éthyle dans l'eau, du camphre dans l'acide acétique, etc., les premières présentant des variations du pouvoir rotatoire excessivement petites, tandis que les autres en présentent de considérables?

En fait, si la loi simple énoncée par Biot n'a pas trouvé auprès des physiciens l'accueil auquel on aurait pu s'attendre, et si elle a été si facilement abandonnée, c'est sans doute parce qu'elle a pu paraître responsable de la théorie erronée des « *combinaisons en proportions continûment variables* », à laquelle Biot a cru nécessaire d'avoir recours pour rendre compte des divergences qui, ainsi que nous l'avons vu tout à l'heure, se manifestaient entre les conséquences des raisonnements fondés sur l'application de la loi et les données de l'expérience.

La loi de Biot m'a paru ainsi injustement condamnée. J'ai essayé de montrer qu'il était possible de la mettre en harmonie avec l'expérience, en invoquant, pour en développer les consé-

quences, au lieu de la théorie à juste titre discréditée des combinaisons en proportions continûment variables, le fait important, aujourd'hui si bien établi grâce aux travaux de M. Ditte ⁽¹⁾, de M. Rose ⁽²⁾, de Favre et Valson ⁽³⁾, de Dibbits ⁽⁴⁾, de M. Berthelot ⁽⁵⁾, etc., de la dissociation au sein des dissolutions, fait qui a jeté un si grand jour sur tant de points obscurs de mécanique chimique.

Dans le présent travail, j'établirai d'abord par plusieurs exemples que le pouvoir rotatoire spécifique ne varie pas sensiblement avec la dilution, *quand il y a dissolution pure et simple*.

Dans les cas nombreux où l'on constate une variation du pouvoir rotatoire spécifique, je montrerai que cette variation indique la présence de combinaisons formées par le corps actif avec le dissolvant ou avec l'un des éléments qu'il renferme. Je ferai voir que cette interprétation du phénomène permet de déterminer la constitution des composés ainsi formés, et qu'il suffit pour cela d'appliquer les règles données par Biot dans son célèbre mémoire sur les « Méthodes mathématiques et » expérimentales pour discerner les mélanges et les combinaisons chimiques définies ou non définies qui agissent sur la » lumière polarisée » ⁽⁶⁾...

On verra que la dissociation par dissolution permet d'interpréter simplement les phénomènes compliqués qui avaient amené Biot à énoncer l'hypothèse des combinaisons en proportions continûment variables. Grâce à cette méthode d'interprétation, l'étude du pouvoir rotatoire pourra contribuer pour sa part à éclairer les importantes questions actuellement soulevées par les nombreuses études physiques dont les dissolutions tendent de plus en plus à devenir l'objet.

(1) *Annales de l'École normale supérieure*, 1876.

(2) *Annales de Poggendorff*, t. LXXXV, LXXXVI, LXXXVII.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI.

(4) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXIII.

(5) *Annales de chimie et de physique*, série 3, t. LXV, LXVI; série 5, t. IV; C. R., t. LXXXV.

(6) *Mémoires de l'Institut de France*, t. XV.

Je montrerai, en reprenant l'étude d'un corps actif particulier, l'essence de térébenthine, que les conclusions de Landolt sont trop absolues, que l'expérience s'accorde bien dans un grand nombre de cas avec la loi de Biot : $[\omega] = C^{\circ}$, et qu'*a priori* il est aisé de prévoir et d'expliquer, dans une certaine mesure, les variations de propriétés physiques présentées par les dissolutions de corps aussi complexes que les composés organiques actifs.

J'examinerai ensuite, en prenant comme exemples les dissolutions de sucre et de potasse, l'expression $\frac{M\omega}{Pl\delta}$, et je ferai voir ce que deviennent les deux droites de Biot quand on se trouve en présence d'un composé partiellement dissocié.

Ces considérations me permettront d'aborder la discussion des mémoires de Biot sur les dissolutions de l'acide tartrique et des résultats publiés récemment par M. Gernez sur les corps actifs dissous. Je démontrerai que les données de ces deux physiciens s'accordent avec les principes exposés plus haut, et que, par conséquent, ils n'infirmement en rien, comme on l'a prétendu trop souvent, la loi de Biot relative à l'invariabilité du pouvoir rotatoire spécifique.

Je présenterai enfin quelques remarques au sujet d'une loi de dissociation par dissolution, que m'a conduit à énoncer la discussion des résultats obtenus au cours de cette étude.

CHAPITRE I

Étude du pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine. — Discussion des expériences de Landolt sur les dissolutions de ce composé.

I

Extraction de l'essence de térébenthine; complexité de ce produit.

Parini les composés qui possèdent en dissolution le pouvoir rotatoire, un petit nombre, comme le sucre, l'acide tartrique et les tartrates, peuvent aisément être obtenus à l'état de pureté, et nous verrons que pour ces corps ou bien le pouvoir spécifique $[\omega] = \frac{\omega}{l \varepsilon d}$ est sensiblement constant, ou bien il éprouve des variations qu'il est facile d'interpréter sans rejeter la loi de Biot. Mais un grand nombre de composés organiques actifs ne peuvent être obtenus à l'état de pureté absolue. Aussi ne doit-on pas s'étonner, quand on les dissout dans des dissolvants divers, d'observer des variations du pouvoir rotatoire spécifiques difficiles à interpréter avec précision; la dissolution pouvant être le siège : 1° de réactions s'effectuant entre le corps actif et le dissolvant; 2° de combinaisons du corps actif avec les impuretés qu'il renferme; 3° de modifications du corps actif par le dissolvant ou par les impuretés en présence du dissolvant.

Pour bien démontrer la complexité de la question, j'ai étudié le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine, du térébenthène et de leurs dissolutions, en laissant de côté les modifications bien connues que cette propriété éprouve sous l'influence de la chaleur et de divers réactifs.

Un intérêt historique en quelque sorte s'attachait à cette étude. C'est, en effet, en examinant l'essence de térébenthine que Biot découvrit autrefois la polarisation rotatoire dans les liquides. Au cours des expériences qu'il fit pour établir experi-

mentalement la loi $[\omega] = \frac{\omega}{l \cdot c} = C^c$, il étudia les dissolutions d'essence de térébenthine, et il crut pouvoir affirmer que le pouvoir rotatoire de ce composé reste sensiblement invariable avec la dilution ; par contre, Landolt, dans le mémoire cité plus haut, où il expose ses mesures sur les dissolutions de l'essence de térébenthine, conclut, à l'inverse de Biot, que la loi $[\omega] = C^c$ ne s'applique pas à ce corps.

Examinons tout d'abord l'essence de térébenthine telle qu'on la produit dans le Sud-Ouest de la France.

On extrait cette essence des matières qui s'écoulent, pendant le printemps et l'été, des blessures faites au tronc du pin maritime. Le produit naturel, désigné sous le nom de *gemme*, est traité de diverses manières. Dans la plupart des usines, la gemme est fondue à une douce chaleur dans de vastes chaudières, et la masse se sépare en deux couches : à la partie inférieure se rendent l'eau et les impuretés, feuilles, copeaux, etc., qui souillaient la gemme ; à la partie supérieure surnage une masse à demi fluide, la *térébenthine*, qui contient de l'essence, de la résine et un peu d'eau. On fait passer la térébenthine à travers un filtre dans une cuve, puis de là dans l'appareil distillatoire, qui est des plus simples. Cet appareil se compose d'une cornue en cuivre chauffée à feu nu et reliée à un serpentin en cuivre refroidi par de l'eau. Dès le début de l'opération, il se dégage en assez grande abondance de l'eau et de l'essence, qui sont recueillies dans un récipient florentin ; mais à mesure que l'eau contenue dans la térébenthine diminue, le dégagement d'essence se ralentit au point de cesser presque complètement. A ce moment, on ouvre le robinet d'un entonnoir qui est placé plein d'eau sur le dôme de la cornue, et l'on instille sur la matière chauffée un mince filet d'eau ; le dégagement reprend avec abondance, l'eau entraînant l'essence ; puis il se ralentit de nouveau, et en même temps les produits distillés se colorent en jaune verdâtre. Quand il ne passe plus d'essence, on cesse d'instiller de l'eau dans la cornue. On

chauffe encore, sans forcer le feu, pendant quelques instants, puis, en ouvrant un large robinet de fond, on coule la matière en fusion que contient alors la cornue : cette matière constitue la *colophane* ou le *brai*.

La distillation commence vers 135°; lorsque l'on coule la colophane ou le brai, la température au trou de coulée est voisine de 160°.

L'essence de térébenthine fraîchement distillée est un peu louche, mais elle s'éclaircit par le repos. La couleur du produit solide varie du jaune miel au rouge brun et se montre de plus en plus foncée à mesure que l'on opère sur des produits recueillis à une époque plus avancée de la saison.

D'ailleurs, à une saison donnée, le brai est d'autant plus rouge que l'opération de distillation a duré plus longtemps et que l'on a forcé le feu davantage.

Dans un petit nombre d'usines, on emploie des appareils moins primitifs. La térébenthine est chauffée à la vapeur, et l'essence elle-même est entraînée par un jet de vapeur d'eau. Certains fabricants traitent la matière brute ou gemme, telle qu'elle est apportée de la forêt, sans préparer la térébenthine; les uns opérant à feu nu dans l'alambic ordinaire, d'autres distillant à la vapeur comme il a été dit plus haut. Enfin, suivant les nécessités de la fabrication, on extrait l'essence de gemmes récemment écoulées des arbres, ou bien de gemmes conservées depuis plusieurs mois dans de grandes citernes.

Le produit recueilli à l'extrémité du serpentín n'a pas une composition constante du commencement à la fin de l'opération, ainsi que l'atteste la variation progressive que le liquide fait éprouver au plan de polarisation de la lumière. Le tableau suivant résume une série d'observations faites près de Mont-de-Marsan, à l'usine de M. Salès, qui s'est mis gracieusement à ma disposition pour effectuer certaines expériences. Les produits examinés sous une épaisseur de 20 centimètres ont fourni pour ω , des nombres variant de — 67°38' (début de l'opération) à — 31°40' (moment où l'on a coulé le brai).

TABLEAU I. — Examen de l'essence de térébenthine aux différents instants de la fabrication.

TEMPS	OBSERVATIONS	ω_D	TEMPS	OBSERVATIONS	ω_D
5'	Produit incolore.	— 67°38'	50'	On injecte l'eau depuis 5 min.	— 63°20'
10'	Id.	— 67°58'	60'	Produit incolore.	— 57°17'
15'	Id.	— 67°51'	67'	Légèrement coloré vert jaune.	— 51°54'
20'	Id.	— 67°38'	77'	Coloré en vert jaune.	— 42°21'
25'	Id.	— 67°8'	84	Fortement coloré vert jaune.	— 31°40'
»	»	»		Ce dégagement est devenu très	
40'	Le dégagement est très faible.	— 65°58'		faible et on coule le brai.	

Nota. — Les nombres écrits dans la colonne marquée *temps* représentent le nombre de minutes écoulées depuis le commencement de l'opération jusqu'au moment où on a pris l'échantillon, dont la rotation ω_D , mesurée sous l'épaisseur de 20^{cm}, est inscrite en face. L'opération est conduite d'ordinaire un peu plus vite et l'on distille trois hectolitres de térébenthine en une heure dix environ.

Quelques fabricants de vernis demandent qu'on leur fournisse de l'essence redistillée une fois ou deux. Cette opération se pratique dans l'alambic déjà décrit, où l'on place d'abord l'essence; on chauffe et l'on instille de l'eau en mince filet du commencement à la fin de l'opération. Voici le tableau des rotations observées sur divers échantillons d'essence pris au cours de la rectification; les valeurs de ω_D décroissent du commencement à la fin de l'opération.

TABLEAU II. — Rectification de l'essence de térébenthine.

ÉCHAN- TILLON	OBSERVATIONS	ω_D	ÉCHAN- TILLON	OBSERVATIONS	ω_D
1	La distillation, qui est	— 66°37'	0	Essence examinée.	— 61°26'
2	tout d'abord rapide,	— 64°52'	1	Produit incolore.	— 68°20'
3	fournit des produits in-	— 64°16'	2	Id.	— 66°9'
4	colores.	— 61°17'	3	Id.	— 65°14'
5	Il passe peu d'essence.	— 55°22'	4	Id.	— 64°8'
6	Il passe très peu d'essence.	— 29°12'	5	Résidu jaune pâle.	— 51°5'
	Produit moyen obtenu.	— 64°2'			

Nota. — La partie de gauche du tableau II se rapporte à une rectification d'essence faite à l'usine; les échantillons étaient pris de quart d'heure en quart d'heure à l'extrémité du serpent. La partie de droite du tableau se rapporte à une rectification faite au laboratoire dans un ballon surmonté d'un tube à boule de Wurtz et contenant 250^{cc} d'essence du commerce; on recueillait l'essence dans des éprouvettes graduées, d'abord trois échantillons de 50^{cc}, puis un quatrième de 25^{cc}, et le reste, soit 75^{cc}, était examiné sans être distillé.

Lorsque l'on fabrique l'essence de térébenthine, il distille vers la fin de l'opération, lentement et en petite quantité, un liquide jaunâtre que j'ai soumis à une série de rectifications. Le produit examiné provenait de la distillation de 600 litres de térébenthine, et j'en possédais environ un litre. Les premières portions rectifiées contenaient surtout du térébenthène, car elles présentaient sous une épaisseur de 20 centimètres une rotation $\omega_p = -66^\circ 12'$. Mais la température d'ébullition s'élevait peu à peu, en même temps ω_p diminuait progressivement jusqu'à zéro et devenait ensuite positif : les dernières portions passées vers 260° marquaient $\omega_p = +20^\circ$.

Les expériences qui précèdent montrent une fois de plus, ce que l'on savait déjà, que l'essence de térébenthine est un mélange. M. Berthelot, dans un important mémoire ⁽¹⁾, a beaucoup insisté sur ce point : « ... L'essence de térébenthine du » commerce est un produit complexe. Sa densité, son point » d'ébullition, son pouvoir rotatoire varient aux diverses épo- » ques de sa distillation, et ces variations se font dans des » limites telles qu'il paraît impossible d'en isoler à feu nu un » produit unique et défini au point de vue physique. Un tel » résultat n'a pu être atteint qu'en distillant dans le vide la » térébenthine neutralisée. »

Je dois avouer que, bien qu'ayant mis tous mes soins à opérer comme l'indique M. Berthelot, je n'ai pu obtenir du térébenthène pur, c'est-à-dire un carbure homogène non dédoublable par fractionnement en liquides présentant des pouvoirs rotatoires différents. Cet insuccès doit tenir à quelque différence de composition existant entre la gemme des Landes qui me servait de matière première et la gemme de Sologne dont s'était servi M. Berthelot.

M. Riban, dans un travail sur le même sujet, dit avoir obtenu le térébenthène pur en fractionnant l'essence de térébenthine du commerce ⁽²⁾. Il obtint ainsi un liquide produisant une

⁽¹⁾ *Annales de chimie et de physique*, série 3, t. XL, 1854.

⁽²⁾ *Annales de chimie et de physique*, série 5, t. VI.

déviati $\omega_n = -70^\circ$ et possédant un pouvoir rotatoire spécifique $[\omega]_D = -40^\circ 30'$. J'ai fractionné avec un soin considérable quatre litres d'essence, les rectifications étant effectuées sur le sodium. Je suis arrivé à obtenir 60 centimètres cubes d'un liquide présentant sous l'épaisseur de 20 centimètres la déviation $\omega_n = -72^\circ 30'$ et ayant un pouvoir rotatoire spécifique $\omega_n = -44^\circ 96'$, c'est-à-dire une valeur notablement supérieure à celle de M. Riban. Je dois ajouter que les valeurs de ω_n et $[\omega]_D$ croissaient lentement au cours de mes rectifications; il est donc probable que le dernier produit examiné n'était pas encore du térébenthène chimiquement pur.

Enfin, Landolt donne comme résultat de ses expériences $[\omega]_D = -37$. Ce nombre se rapporte évidemment à l'essence de térébenthine brute ou simplement rectifiée, donnant au polarimètre, sous l'épaisseur de 20 centimètres, une rotation voisine de -64° .

M. Berthelot, dans le mémoire précité, signale comme pouvant peut-être modifier le térébenthène et faire varier le pouvoir rotatoire de l'essence du commerce l'action des acides de la gemme sous l'influence de la chaleur. Cette observation ne paraît pas s'appliquer à l'essence que j'ai examinée. J'ai mis dans un ballon en verre surmonté d'un réfrigérant à reflux environ 700 centimètres cubes d'essence de térébenthine et 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. On a chauffé pendant plusieurs heures, et le produit, examiné d'heure en heure, n'a pas présenté de variation sensible dans son pouvoir rotatoire spécifique. J'ai opéré de même sur une dissolution renfermant 5 0/0 de colophane (acides pinique, pimarique, etc.) dans l'essence de térébenthine. L'ébullition, assez difficile à conduire, s'effectuait vers 160° . Après six heures de chauffe, on a ajouté de l'eau dans le ballon et maintenu encore l'ébullition pendant quatre heures; la rotation du liquide, examinée d'heure en heure, est restée invariable à $-55^\circ 30'$ sous une épaisseur de 20 centimètres. L'acide oxalique, au contraire, produit des modifications assez remarquables. Au bout de qua-

torze heures d'ébullition à 126° , la rotation sous l'épaisseur de 20 centimètres avait baissé graduellement de $-61^{\circ}30'$ à -30° , et l'on avait obtenu un liquide jaune possédant une odeur forte d'essence d'orange et d'essence de citron. Il n'est pas probable que l'acide oxalique se trouve en quantité sensible dans la gemme du pin maritime.

Les faits suivants prouvent encore que la complexité de l'essence de térébenthine du commerce n'est pas due aux procédés de fabrication. Dans les usines où l'on obtient l'essence, on entasse sur le sol tous les résidus imprégnés de gemme ou de térébenthine : paille et branches ayant servi à boucher les barriques de gemme, râclures des wagonnets servant à transporter la gemme, filtres au travers desquels on a passé la térébenthine, dépôt des chaudières à térébenthine, etc. A la fin de la saison, on jette le tout dans un four dit *four à pègle*, et l'on allume. Une partie du produit brûle, la chaleur dégagée fait fondre les matières résineuses, qui s'écoulent dans un bassin rempli d'eau ; on prend cette *poix* et on la mélange avec de la térébenthine pour la distiller. A ma demande, M. Salès a distillé une charge de *poix* seule, et nous avons obtenu 15 0/0 d'essence à odeur forte, colorée en brun, mais déviant comme l'essence ordinaire le plan de polarisation de la lumière, $\omega_p = -61^{\circ}$. L'essence, dans ce cas, avait subi l'action de la chaleur, des impuretés et des acides de la résine, d'une façon particulièrement énergique et prolongée ; cependant, son pouvoir rotatoire n'avait pas changé. Cela nous explique le fait assez remarquable suivant :

L'essence de térébenthine provenant du Sud-Ouest de la France, quel que soit le procédé d'extraction que l'on ait employé, dévie toujours le plan de polarisation de la lumière d'un angle ω_p voisin de $-61^{\circ}30'$ sous une épaisseur de 20 centimètres. J'ai fondé sur cette propriété physique un procédé d'examen des essences commerciales, très souvent fraudées par une addition d'huile de résine ⁽¹⁾. En effet, les huiles blanches

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIX.

de résine obtenues dans le Sud-Ouest par la décomposition pyrogénée de la colophane, puis rectifiées, présentent, suivant le type d'huile examiné, une rotation ω_D comprise entre $+108^\circ$ et $+160^\circ$ sous une épaisseur de 20 centimètres. Elles abaissent donc le pouvoir rotatoire des essences auxquelles on les mélange; l'examen au polarimètre devient en particulier très sensible si l'on commence par distiller une partie de l'essence, car l'huile de résine s'accumule dans le résidu. Cette rotation considérable que les huiles de résine du Sud-Ouest impriment au plan de polarisation de la lumière permet de déceler ce produit quand on l'utilise à la falsification. J'ai également tiré de cette observation une méthode pour analyser les huiles de lin additionnées d'huile de résine et les peintures commerciales broyées avec une huile de lin ainsi fraudée (1).

II

Variation du pouvoir rotatoire spécifique du térébenthène et de l'essence de térébenthine dissous.

Landolt a étudié les variations qu'éprouve le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine quand on la mélange à divers dissolvants. Aux résultats publiés par Landolt, nous en opposerons de nouveaux; ils nous permettront de soutenir avec Biot que, dans le cas d'une simple dissolution, la loi $[\omega] = C^t$ est vérifiée sensiblement pour l'essence de térébenthine et pour le térébenthène.

Les expériences de Landolt relatives au pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine ont porté sur des dissolutions renfermant de 10 à 90 parties de dissolvant pour 100 parties de mélange. Il a représenté les résultats expérimentaux qu'il a obtenus à l'aide d'une formule à trois termes :

$$[\omega]_D = A + Bq + Cq^2.$$

Cette formule, où q représente le *tant* pour cent de dissolvant, lui a permis de calculer, par extrapolation, les pouvoirs

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CX.

rotatoires spécifiques correspondant à une dilution très faible, $q = 0$, ou à une solution infinie, $q = 100$. Les nombres ainsi calculés sont inscrits dans le tableau suivant :

TABLEAU III. — Variation du pouvoir rotatoire spécifique de l'essence de térébenthine gauche.

DISSOLVANT	$[\omega]_D$ pour $q = 0$	$[\omega]_D$ pour $q = 100$	DIFFÉRENCE
Alcool.	36,97	38,79	+ 1,82
Benzol.	36,97	39,79	+ 2,82
Acide acétique.	36,98	40,72	+ 3,74
Pas de dissolvant.	37,01	»	»

L'essence de térébenthine, comme on l'a vu plus haut, est un produit si complexe qu'il est probable *a priori* qu'en le diluant au sein d'un dissolvant, on modifiera au moins l'un des composés qu'il renferme, ce qui pourra entraîner une variation légère du pouvoir rotatoire spécifique $[\omega]_D = \frac{\omega_D}{l \varepsilon \delta}$, en écartant même le cas où l'un des éléments de l'essence de térébenthine serait susceptible de se combiner avec le dissolvant.

S'il y a dissolution pure et simple, non seulement on doit obtenir pour $q = 0$ la même valeur de $[\omega]_D$, quel que soit le dissolvant, mais en outre, pour une dilution infinie, $[\omega]_D$ devrait également tendre vers une limite unique. Si cette propriété physique de la molécule — le pouvoir rotatoire pour une dilution infinie — change avec la nature du dissolvant, c'est que le dissolvant provoque une réaction intéressant soit le corps actif dissous seulement, soit le corps actif dissous et le dissolvant. Or, les résultats de Landolt nous montrent bien que la limite de $[\omega]_D$ varie avec le dissolvant, et cela doit nous faire soupçonner une modification de l'essence de térébenthine.

De plus, si la quantité $[\omega]_D = \frac{\omega_D}{l \varepsilon \delta}$, qui mesure l'effet produit sur le plan de polarisation de la lumière par les molécules actives traversées, variait avec la dilution, on devrait observer une variation toujours de même sens, par exemple toujours croissante à mesure que la proportion de dissolvant augmente.

C'est bien ce que Landolt a constaté avec les dissolvants qu'il a employés. Mais j'ai effectué des expériences où l'on observe pour le même corps actif des variations de sens contraires. Il est alors impossible d'admettre que la dilution agisse tantôt pour faire croître, tantôt pour faire décroître $[\omega]_D$, suivant que l'on considère tel ou tel dissolvant. Il est plus naturel d'admettre que ces variations sont dues à une modification du térébenthène ou de l'un des composés actifs renfermés dans l'essence de térébenthine, modification qui est une véritable combinaison chimique ou un dédoublement de deux corps déjà combinés.

Mes expériences ont porté :

- 1° Sur du térébenthène préparé par le procédé de M. Riban ;
- 2° Sur de l'essence de térébenthine rectifiée sur du sodium ;
- 3° Sur de l'essence de térébenthine du commerce ;
- 4° Sur de l'essence de térébenthine prise dans le dernier tiers de la distillation industrielle de la gemme ;
- 5° Sur quelques autres produits extraits de la gemme et voisins de l'essence de térébenthine.

Dans le tableau suivant sont inscrits les résultats relatifs aux dissolutions de ces produits dans le sulfure de carbone pur.

TABLEAU IV. — Dissolution de l'essence de térébenthine dans le sulfure de carbone pur.

CORPS ACTIF	POIDS de corps actif	POIDS de dissolvant	ROTATION ω_D		Densité δ	TEMPÉ- RATURE	$[\omega]_D$
			$l = 50\text{cm}$	$l = 20\text{cm}$			
Essence rectifiée.	100	0	»	— 68°56'	0,8682	12°	— 39,71
Id.	80	20	»	— 58°16'	0,925	12°	— 39,37
Id.	50	50	— 99°45'	»	1,045	12°	— 38,18
Id.	20	80	»	— 16°58'	1,161	12°	— 36,52
Id.	10	90	»	— 8°40'	1,198	12°	— 36,17
Id.	5	95	— 11°6'	»	1,215	12°	— 36,54
Id.	2	98	— 4°28'	»	1,259	12°	— 35,48
Essence ordinaire.	100	0	— 153°57'	»	0,863	21°	— 35,67
Id.	4	96,16	— 7°50'	»	1,235	21°	— 31,75
Ess. fin de distillat.	100	0	»	— 56°9'	0,867	21°	— 32,38
Id.	4	96,56	»	— 6°50'	1,237	21°	— 28,38
Térébenthène.	100	0	»	— 71°55'	0,860	21°	— 41,81
Id.	4	96	— 1°14'	»	1,235	21°	— 37,38

On voit que les valeurs de $[\omega]_D$ sont nettement et fortement décroissantes, tandis que Landolt, avec d'autres dissolvants; avait trouvé des valeurs croissantes. Je dois ajouter que ces dissolutions ont présenté des particularités qui permettent de penser, comme je le faisais pressentir tout à l'heure, qu'il s'est formé des combinaisons dans les liqueurs considérées.

1° Elles étaient limpides au moment où je les ai préparées dans des flacons bouchés à l'émeri et soigneusement essuyés, mais elles se sont très inégalement troublées du jour au lendemain. Le trouble disparaissait par une vive agitation ou par une élévation modérée de température, pour reparaitre ensuite.

2° Dès que ces dissolutions ont été faites, on a observé la production, sur tout le pourtour du flacon, à la limite du niveau libre du liquide, d'un cercle de petits cristaux incolores assez nets.

Mais le fait que nous voulons retenir pour le moment, c'est que, dans le sulfure de carbone, les valeurs de $[\omega]_D$ présentées par le térébenthène et l'essence de térébenthine rectifiée ou non, sont décroissantes à mesure que la dilution du corps actif augmente. Or, Landolt ayant observé que pour tous les corps actifs, sauf le camphre, le pouvoir rotatoire augmentait à mesure que la dilution du composé dans un dissolvant quelconque devenait plus forte, avait pu en conclure assez judicieusement que cet accroissement de $[\omega]_D$ était dû uniquement à la dilution.

Nous voyons maintenant que le *sens* de la variation de $[\omega]_D$ et sa *valeur absolue* dépendent avant tout de la nature du dissolvant, ce qui nous permet de dire que le dissolvant modifie la molécule du corps actif. Que cette modification soit effectuée par voie d'addition, de substitution ou de dédoublement, elle décele une réaction chimique et n'implique pas nécessairement que la loi de Biot soit fausse, c'est-à-dire que l'on ne puisse observer dans un dissolvant bien choisi, incapable de modifier la constitution des molécules actives dissoutes, une invariabilité à peu près absolue du terme $[\omega]_D$. Or, comme on va le

voir, j'ai réussi à trouver plusieurs liquides satisfaisant à ces conditions.

Le tableau V résume mes mesures sur les dissolutions de l'essence de térébenthine et du térébenthène dans l'éther ordinaire et dans le pétrole raffiné.

TABLEAU V. — Dissolution de l'essence de térébenthine et du térébenthène dans l'oxyde d'éthyle et dans les carbures de la série saturée.

NATURE DU CORPS ACTIF	NATURE du dissolvant	POIDS du corps actif	POIDS du dissolvant	$[\omega]_D$
Térébenthène.	Oxyde d'éthyle.	100	0	— 43,82
Id.	Id.	40	57,2	— 43,51
Id.	Id.	16	77,32	— 43,81
Id.	Id.	5,03	95	— 44,01
Essence de térébenthine.	Id.	100	0	— 32,33
Id.	Id.	4	64,8	— 32,26
Id.	Pétrole.	50	20	— 32,36
Id.	Id.	7	143	— 32,43
Essence ordinaire.	Id.	100	0	— 35,57
Id.	Id.	50	20,04	— 35,62
Id.	Id.	7	143,17	— 35,74

Nota. — Le nombre inscrit dans la première ligne de ce tableau comme pouvoir rotatoire du térébenthène est peut-être erroné, car des mesures effectuées sur le même produit, mais non pas au même moment, ni dans le même tube du polarimètre, ont fourni une valeur de $[\omega]_D$ toute différente égale à — 41,81 au lieu de — 43,82; nous avons toutefois conservé ce nombre parce qu'il nous a été fourni par le calcul de la série d'observations rapportées ci-dessus. L'erreur, si elle existe, ne peut provenir que de la lecture de la rotation ω_D . Toutes les dissolutions de térébenthène dans l'oxyde d'éthyle ont été observées sous une épaisseur de 50 centimètres, et la mesure qui a fourni pour le térébenthène pur $[\omega]_D = -43,82$, a été effectuée également sous cette même épaisseur de 50 centimètres.

On voit que le pouvoir rotatoire spécifique du corps actif reste très sensiblement indépendant de la dilution. Les écarts observés de $[\omega]_D$ atteignent à peine un pour cent.

Ce qui a lieu pour l'essence de térébenthine et le térébenthène $C^{10}H^{16}$ peut être répété pour le camphre $C^{10}H^{16}O$. Landolt cite les mesures faites sur ce corps, qu'il a étudié en dissolution dans un grand nombre de liquides, comme une preuve éclatante de l'inexactitude de la loi de Biot. En effet, le savant allemand montre que le pouvoir rotatoire spécifique du camphre varie *considérablement* avec la dilution; mais, à l'inverse

de ce que tous les autres corps avaient montré, $[\omega]_D$ diminue quand la dilution augmente. Ce fait avait déjà été signalé par Biot. Si, dans tous les dissolvants, le pouvoir rotatoire du camphre diminuait comme le prétend Landolt, on pourrait encore voir là un argument en faveur de l'inexactitude de la loi de Biot; mais il se trouve que dans certains dissolvants le pouvoir rotatoire du camphre reste sensiblement invariable, et que dans d'autres il augmente à mesure que la dilution croît. Ces observations sont difficiles à concilier avec l'effet qu'une simple dilution, un simple écartement des molécules actives pourrait produire sur la déviation du plan de polarisation de la lumière.

J'ai rassemblé dans le tableau suivant, au sujet du camphre, quatre déterminations empruntées à Landolt, cinq déterminations tirées d'un travail de M. Chahot sur la solubilité du camphre dans différentes huiles ⁽¹⁾, et des mesures que j'ai effectuées moi-même relativement aux dissolutions de camphre dans le pétrole.

TABLEAU VI. — Variation du pouvoir rotatoire spécifique du camphre suivant la dilution et la nature du dissolvant.

NATURE DU DISSOLVANT	POIDS de camphre	POIDS de dissolvant	$[\omega]_D$
Acide acétique.	100	0	55,5
Id.	0 + ε	100 - ε	41,48
Benzol.	100	0	35,2
Id.	0 + ε	100 - ε	38,9
Pétrole.	20	50,01	56,63
Id.	10	60	57,46
Id.	5	65,05	57,84
Id.	2	68,02	57,85
Huile d'amandes douces.	20	80	54,0
Id.	10	90	54,1
Id.	5	95	54,3
Huile d'olives.	20	80	55,5
Id.	3	97	55,8

On voit que tandis que $[\omega]_D$ est fortement décroissant dans le cas des expériences de Landolt, puisque sa valeur varie de 25

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, etc., t. CX, 1890.

à 30 pour cent, il est constant dans les mesures de M. Chabot et très nettement croissant dans les miennes.

Les écarts nombreux et considérables rapportés dans les tables de Landolt et Börnstein ont été, je crois, mal interprétés; mais leur nombre a ébranlé dans l'esprit des physiciens la croyance à la loi de Biot.

En face des résultats d'après lesquels on a nié l'existence de la loi Biot, $[\omega] = C^c$, même comme loi approchée, je citerai encore quelques mesures effectuées sur l'essence de térébenthine et sur des produits dérivés de l'essence de térébenthine ou de la colophane.

TABLEAU VII. — Variation du pouvoir rotatoire spécifique de divers produits actifs provenant du traitement de la *gemma* du pin maritime.

SUBSTANCE ACTIVE		DISSOLVANT		ω_D		Densité ρ	$[\omega]_D$
				$l = 50\text{cm}$	$l = 20\text{cm}$		
Huile de résine	35	Pétrole	35,03	"	47°	0,8625	54,52
Id.	15	Id.	55	"	19°	0,8139	54,42
Id.	6	Id.	64	18°28'	"	0,7918	54,57
Id.	3	Id.	67	16°12'	"	0,7871	54,7
Id.	3	Id.	147,02	4°18'	"	0,7835	54,85
Citronine	100	Id.	0	— 61°42'	"	0,8587	— 14,37
Id.	50	Id.	30	— 36°48'	"	0,8306	— 14,19
Id.	30	Id.	50	— 21°23'	"	0,8131	— 14,03
Id.	10	Id.	70	— 7°2	"	0,7960	— 14,14
Id.	4	Id.	76	— 2°50	"	0,7920	— 14,31
Citronine	50	Éther	30	— 35°20'	"	0,8093	— 14,03
Id.	50	Essence pétrole	30	— 34°53'	"	0,8032	— 13,90
Id.	30	Id.	50	— 19°44'	"	0,7606	— 13,83
Id.	10	Id.	70	— 6°6'	"	0,7280	— 13,62
Id.	5	Id.	75	— 3°12'	"	0,7172	— 14,28
Camphéne	100	Id.	0	"	— 64°50'	0,8705	— 37,24
Id.	50	Id.	30	— 93°35'	"	0,8033	— 37,29
Id.	30	Id.	50	— 52°25'	"	0,7634	— 37,32
Id.	10	Id.	70	— 17°5'	"	0,7290	— 37,53
Id.	5	Id.	75	— 8°26'	"	0,7185	— 37,56

L'*huile de résine* dont il est question dans ce tableau est une huile *blanche de choix* fabriquée dans le département des Landes, à l'usine fondée jadis à Mont-de-Marsan par Étienne Dive, l'inventeur de cette industrie des huiles pyrogénées

extraites de la colophane et des brais. La *camphéine* est une essence de térébenthine fabriquée, lavée et rectifiée avec des soins spéciaux à l'usine Col, de Casteljalous (Lot-et-Garonne). La *citronine* est une essence ayant une odeur franche et forte d'orange et de citron, fabriquée également par M. Col en faisant subir à l'essence de térébenthine ou à une portion de l'essence d'abord fractionnée un traitement particulier.

Les variations de $[\omega]_D$ que l'on trouve dans ce tableau ne sont pas assez fortes pour infirmer la loi de Biot.

Enfin, dans le tableau suivant sont réunies les mesures que j'ai faites sur les mélanges de l'essence de térébenthine avec diverses huiles.

TABLEAU VIII. — Dissolution d'essence de térébenthine dans diverses huiles douées du pouvoir rotatoire.

ESSENCE		HUILE		α_D		Densité δ	$[\omega]_D$
				$l = 20^m$	$l = 50^m$		
Ess. ordinaire	100	H. de résine	0	- 61°23	"	0,863	- 35,57
Id.	54	Id.	6	- 46°2'	"	0,873	- 35,41
Id.	48	Id.	12	- 30°30'	"	0,882	- 35,39
Id.	30	Id.	30	+ 18°1'	"	0,910	- 35,31
Id.	12	Id.	48	+ 69°36'	"	0,941	- 35,49
Id.	6	Id.	54	+ 87°55'	"	0,951	- 35,5
Ess. rectifiée et fractionnée	100	H. arachides	0	- 63°47'	"	0,8835	- 36,1
Id.	50	Id.	30	"	- 102°31'	0,8986	- 36,46
Id.	30	Id.	50	"	- 62°38'	0,9093	- 36,61
Id.	10	Id.	70	"	- 21°26'	0,9195	- 36,80
Id.	5	Id.	75	"	- 11°2'	0,9237	- 37,13
Id.	50	H. vaseline	30	- 38°43'	"	0,8806	- 35,92
Id.	30	Id.	50	"	- 55°27'	0,8759	- 35,86
Id.	10	Id.	70	"	- 14°44'	0,8755	- 35,81
Id.	5	Id.	75	"	- 4°30'	0,8727	- 35,76
0		H. d'arachides.		"	- 0°49'	0,9253	- 0,07
0		H. vaseline.		"	+ 5°30	0,8722	+ 1,26
0		H. de résine.		"	"	0,961	+ 55,1

J'ai employé : 1° de l'*huile d'arachides* qui était parfaitement limpide, car elle s'observait aisément dans le tube de 50 centimètres, où elle produisait une légère déviation vers la gauche de - 19'; 2° de l'*huile de vaseline*, produit incolore, oléagineux,

retiré des pétroles, et donnant sous l'épaisseur de 50 centimètres une rotation vers la droite égale à $+ 5^{\circ}30'$; 3° de l'huile de résine présentant sous l'épaisseur de 20 centimètres une rotation vers la droite supérieure à 100° . Ces exemples m'ont paru intéressants, parce que Biot a signalé les huiles grasses comme des dissolvants n'altérant que fort peu le pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine. On pourrait objecter que les dissolvants que je viens de citer sont doués eux-mêmes du pouvoir rotatoire, ce qui n'est pas fait pour simplifier l'étude de la question; mais je ferai remarquer que les pouvoirs rotatoires spécifiques de l'huile d'arachides et de l'huile de vaseline sont assez faibles pour que l'on puisse négliger leur variation, et, d'autre part, certaines expériences rapportées plus haut nous autorisent à considérer comme invariable le pouvoir rotatoire de l'huile de résine.

Si l'on désigne par p_1 la masse d'essence de térébenthine, par p_2 celle de l'huile, par δ la densité du mélange observé sous l'épaisseur l , par $[\omega_1]$ le pouvoir rotatoire spécifique de l'essence en dissolution, par $[\omega_2]$ celui de l'huile, on aura pour la rotation observée ω :

$$\omega = \frac{l\delta}{p_1 + p_2} \left[[\omega_1]p_1 + [\omega_2]p_2 \right].$$

De cette formule, où ω est donné par l'observation directe du mélange, où $[\omega_2]$ est connu d'après des expériences préliminaires, on tire $[\omega_1]$, pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine en dissolution :

$$[\omega_1] = \frac{1}{p_1} \left[\omega \frac{p_1 + p_2}{l\delta} - \omega_2 p_2 \right].$$

C'est ainsi qu'ont été effectués les calculs des expériences rapportées dans le tableau VIII.

Et l'on voit qu'ici encore le pouvoir rotatoire spécifique de l'essence de térébenthine varie peu. Le plus grand écart est présenté par les dissolutions d'essence dans l'huile d'arachides, et il n'atteint pas le plus petit des écarts signalés par Landolt.

$[\omega]_D$ n'est pas absolument invariable, sans doute, mais comme le signe de la variation change suivant que l'on considère les mélanges d'essence avec l'huile de vaseline ou l'huile d'arachides, nous avons une nouvelle preuve de ce fait, que la variation du pouvoir rotatoire spécifique d'un corps actif dissous dépend autant, sinon plus, du dissolvant que du phénomène de la dissolution.

En opposant les résultats des expériences résumées dans ce chapitre aux nombres publiés par Landolt, nous ne voulons pas indiquer que des circonstances fortuites aient pu grossir les écarts entre les diverses valeurs de $[\omega]_D$ observées par le physicien allemand. J'ai répété quelques-unes des déterminations de Landolt; en particulier, j'ai examiné les dissolutions de l'essence de térébenthine et du térébenthène dans l'alcool absolu ou dans l'alcool à 90°; les expériences ayant été effectuées à la température de 21° centigrades, j'ai constaté des écarts du pouvoir rotatoire spécifique beaucoup plus grands que ceux que Landolt a signalés, ainsi qu'il est aisé de s'en rendre compte d'après le tableau suivant :

TABLEAU IX. — Variations du pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine et du térébenthène dissous dans l'alcool.

ESSENCE		ALCOOL	$[\omega]$	VARIATIONS de $[\omega]_D$
Térébenthène	100	0	— 41,81	»
Id.	15	Alcool absolu 55,11	— 43,97	2,16
Id.	4	Id. 76	— 45,81	4,0
Id.	3	Alcool à 90° 147	— 45,21	3,4
Essence ordinaire	100	0	— 35,57	»
Id.	4	Alcool absolu 76,02	— 37,44	1,87
Id.	3	Alcool à 90° 147,04	— 38,15	2,58
Essence fin de distillat.	100	0	— 32,33	»
Id.	4	Alcool absolu 72,04	— 33,98	1,65
Id.	3	Alcool à 90° 147,03	— 35,34	3,01
Essence (Landolt)	100	0	— 36,97	»
Id.	2	Alcool (?) 100 — 2	— 38,79	1,82

Il est très probable que le térébenthène est modifié, soit qu'il se combine en faible proportion avec l'alcool, soit qu'il s'unisse

avec une faible quantité d'eau contenue dans l'alcool. Cette hypothèse est bien conforme aux faits suivants : 1° la variation du pouvoir rotatoire est notable dès que la proportion d'alcool est forte par rapport à la proportion d'essence ; 2° ainsi que l'avait autrefois reconnu Biot, la variation du pouvoir rotatoire se poursuit, dans de pareils mélanges, pendant plusieurs mois, ce qui est bien le caractère de plusieurs réactions entre les composés organiques ; 3° j'ai constaté parfois des écarts dans les valeurs de $[\omega]_D$, assez difficiles à expliquer. Non seulement la variation de $[\omega]_D$ que j'indique est très différente de celle qu'a publiée Landolt, mais encore, en répétant l'examen de liqueurs titrées d'alcool et d'essence préparées dans des proportions sensiblement identiques, j'ai obtenu des résultats notablement différents. Une fois même, observant immédiatement après sa formation un mélange renfermant 15 parties de térébenthène pour 55,08 d'alcool absolu, j'ai obtenu $[\omega]_D = -41,795$; le térébenthène donnait seul, à la même température de 21°, $[\omega]_D = -41,81$. Ce résultat s'écarte beaucoup de ceux que je signale dans le tableau IX, mais je n'ai pu établir quelles sont les conditions expérimentales qui déterminent ces variations de $[\omega]_D$ pour des liqueurs que l'on pourrait supposer identiques.

M. Bouchardat a publié, dans ces dernières années, une série de recherches très importantes sur les modifications que le térébenthène éprouve sous l'influence de divers réactifs. Ces travaux, qui ont jeté un jour nouveau sur la constitution de l'essence de térébenthine, m'auraient servi de base, si j'avais eu pour but d'analyser les réactions complexes qui font varier le pouvoir rotatoire de l'essence.

Conclusions. — Landolt, considérant les résultats très nombreux d'ailleurs de ses expériences et des expériences de quelques autres physiciens, avait pu conclure que la loi $[\omega] = C^te$, énoncée par Biot, ne se vérifiait, même d'une manière approchée, pour aucun corps, sauf le sucre. Les déterminations nouvelles que je viens de rapporter prouvent qu'un

corps actif mis en dissolution dans un liquide neutre peut présenter, à mesure que la dilution varie, soit une valeur constante du terme $\frac{\omega}{l\rho} = \frac{\omega}{l\varepsilon\delta}$, précédemment défini, soit des valeurs variables, croissantes avec un dissolvant, décroissantes avec un autre.

L'hypothèse qui s'impose à notre choix, à cause de sa simplicité, dans le cas où $\frac{\omega}{l\varepsilon\delta}$ n'éprouve que des variations insensibles, est celle que Biot a énoncée jadis, celle qui consiste à admettre que la déviation élémentaire produite par chaque molécule active ne dépend pas de la distance qui sépare ces molécules actives dans le milieu inerte où elles se trouvent. Et quand nous observerons une variation de $\frac{\omega}{l\varepsilon\delta}$, devrons-nous abandonner l'hypothèse précédente et dire que la déviation élémentaire imprimée par chaque molécule au plan de polarisation de la lumière change progressivement avec la dilution? N'est-il pas plus logique d'admettre avec Biot que cette variation indique une modification de la molécule active, c'est-à-dire une réaction chimique qui altère les propriétés fondamentales du corps actif considéré? Il est vrai qu'il devient nécessaire, dans ce cas, d'interpréter les variations observées de $[\omega]$; c'est ce que nous allons essayer de faire dans la suite. Biot lui-même nous a indiqué le point de départ d'une pareille discussion.

La série des déterminations de $[\omega] = \frac{\omega}{l\varepsilon\delta}$ résumées dans les tables de Landolt et Börnstein comprend :

1° *Quarante et un* cas pour lesquels $[\omega]$ est représenté par une fonction de la forme

$$[\omega] = A + Bq.$$

Nous étudierons plus loin d'une manière complète le premier exemple, et le plus important, d'une pareille variation de $[\omega]$: c'est celui que présente l'acide tartrique dissous dans l'eau. Des conclusions analogues s'appliquent certainement à la plupart des corps actifs de la même catégorie.

2° *Seize* dissolutions donnent

$$[\omega] = A + Bq + Cq^2,$$

avec un facteur C en général très petit. Nous verrons que ce cas se rattache au précédent d'une façon très étroite.

3° Enfin, les alcaloïdes ont fourni avec les acides étendus des valeurs de $[\omega]$ représentées par des fonctions plus compliquées encore. Il doit en être ainsi *a priori* si la loi de Biot est bien interprétée, et nous discuterons avec détails des expériences analogues tirées d'une remarquable série de mesures que M. Gernez a publiées dans ces dernières années.

En un mot, la loi de Biot $[\omega] = C^e$, qui nous est indiquée par l'expérience au moins aussi bien que l'hypothèse contraire $[\omega] = f(\epsilon)$, — ϵ étant la concentration de la dissolution examinée, — nous permettra d'interpréter d'une manière simple et féconde des mesures sur le pouvoir rotatoire des corps actifs dissous, qui, dans toute autre hypothèse, paraîtraient obscures ou contradictoires (1).

(1) Tandis que ce mémoire était en cours d'impression, M. Wyruboff a publié dans le *Journal de physique* (3^e série, t. II, p. 177-183) des recherches dont les conclusions viennent à l'appui de la théorie que je défends.

CHAPITRE II

Variation de $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$ dans les dissolutions où un corps actif sur la lumière polarisée est susceptible de se combiner avec un corps inactif. — Étude de la combinaison formée.

Examinons ce que deviennent les calculs de Biot exposés plus haut lorsque le composé formé est partiellement dissocié dans la dissolution.

Nous supposons que, dans la série des liqueurs examinées, la masse de dissolution restant invariable et égale à M , la masse du corps actif également invariable et égale à P , on fasse croître progressivement, à partir de zéro, la masse Q du corps inactif. De plus, pour fixer les idées, nous considérerons le cas d'un corps actif donnant, quand il se combine avec le corps inactif,

un composé pour lequel $\frac{M\omega}{Pl\delta}$ est plus petit que pour le corps actif mis seul en dissolution.

A une valeur OI (*fig. 2*) du rapport $\frac{Q}{P}$ correspond, si les hypothèses de Biot sont exactes et s'il n'y a pas de dissociation, une valeur IJ de la quantité $\frac{M\omega}{Pl\delta}$.

Mais si le composé est partiellement dissocié, la masse de corps inactif combinée est inférieure à Q . Soit Q_1 cette masse. La

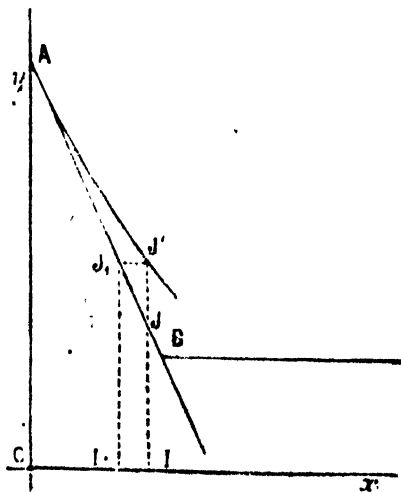


Fig 2.

liqueur contient alors : 1° une masse de composé égale à $Q_1 + \frac{Q_1}{n}$; 2° une masse de corps actif libre égale à $P - \frac{Q_1}{n}$. La

rotation due à un pareil mélange étant ω , la valeur correspondante de $\frac{M\omega}{Pl^2}$ sera égale à l'ordonnée I_1J_1 de la droite de Biot correspondant à l'abscisse $OI_1 = \frac{Q_1}{P}$. Cette abscisse étant inférieure à $OI = \frac{Q}{P}$, on aura $I_1J_1 > IJ$. Ainsi, dans le cas de la dissociation, à une masse Q de substance inactive correspondra une valeur de $\frac{M\omega}{Pl^2}$ représentée par un point J' tel que $IJ' = I_1J_1$, et par conséquent situé au-dessus du point J . En d'autres termes, la dissociation aura pour effet, dans la représentation graphique de la quantité $\frac{M\omega}{Pl^2}$, de substituer à tout point des droites de Biot un point de même abscisse, mais d'ordonnée plus grande.

Les droites de Biot seront donc remplacées par des courbes dont les équations pourraient se déduire respectivement de celles des droites si l'on connaissait la relation entre Q et Q_1 , laquelle dépend de la loi de dissociation du composé considéré.

En désignant par α l'angle BAO , on a

$$JJ' = II_1 \cotg \alpha = \frac{1}{P} (Q - Q_1) \cotg \alpha,$$

d'où

$$(1) \quad Q - Q_1 = Plg \alpha \times JJ' = K.JJ'.$$

Le poids de *composé actif* dissocié par dissolution est égal à

$$(Q - Q_1) + \frac{Q - Q_1}{n} = \left(1 + \frac{1}{n}\right) (Q - Q_1);$$

en le désignant par π , on a, d'après la relation (1),

$$\pi = \left(1 + \frac{1}{n}\right) K.JJ' = K'.JJ'.$$

De cette formule on déduit le théorème suivant :

Le poids de composé actif dissocié par dissolution est proportionnel à la différence entre la valeur du terme

$[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$ que fournit l'expérience et celle que l'on trouverait s'il n'y avait pas de dissociation.

Étant données des masses invariables de corps actif et de corps inactif, pour une première dilution on aura

$$\pi_1 = K' . JJ'_1,$$

et pour une seconde dilution,

$$\pi_2 = K' . JJ'_2,$$

d'où

$$\pi_2 - \pi_1 = K' . J'_1 J'_2.$$

Donc, à mesure que l'on étend une liqueur contenant des masses invariables de corps actif et de corps inactif, la masse $\pi_2 - \pi_1$ de composé dissocié par une addition de dissolvant est proportionnelle à la variation observée $J'_1 J'_2$ du terme $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$.

Il faut bien observer que ce théorème n'est vrai qu'autant que, dans l'intervalle de dilution considéré, le même produit se forme seul dans la dissolution examinée.

En définitive, les deux droites de Biot

$$(y - d)(y + mx - p) = 0,$$

où l'on a

$$y = \frac{M\omega}{Pl\delta}, \quad x = \frac{Q}{p},$$

sont remplacées par deux arcs de courbe

$$\Phi_1(x, y) \Phi_2(x, y) = 0,$$

dont chaque point correspond au point des droites ayant même abscisse. Il en résulte que le point d'intersection B des droites de Biot (fig. 3) est représenté par le point d'intersection B' des deux arcs de courbe AB', B'C' que l'expérience fait connaître.

Soit $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$ la quantité considérée par Biot et dont la variation serait représentée par les ordonnées des deux droites

AB, BC, lorsque dans la dissolution considérée on fait croître progressivement la masse Q de substance inactive.

Soit $[\omega_1]$ la valeur prise par l'expression quand le composé formé éprouve dans la dissolution une dissociation partielle. On peut écrire évidemment

$$[\omega_1] = f([\omega], M);$$

$[\omega]$ est une certaine fonction des masses P et Q mises en présence; M est une fonction des masses P, Q et de la masse R de dissolvant entrant dans la liqueur. La fonction $f([\omega], M)$ renferme toutes les quantités fixes ou variables qui interviennent dans le problème. Donc, si l'on connaissait cette fonction f , on pourrait déduire des équations connues des deux droites de Biot les équations de la courbe ou des arcs de courbe qui en dérivent, et qui représentent la variation de $[\omega_1]$.

Examinons l'expression du coefficient angulaire de la tangente en un point de la courbe qui représente la variation de $[\omega_1]$; on a

$$\frac{\partial [\omega_1]}{\partial Q} = \frac{\partial f}{\partial [\omega]} \frac{\partial [\omega]}{\partial Q} + \frac{\partial f}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial Q}.$$

Pour un point β' d'abscisse inférieure à celle de B', on a

$$\frac{\partial [\omega]}{\partial Q} = m,$$

m étant le coefficient angulaire de la droite AB. Donc, pour un pareil point, il vient

$$\frac{\partial [\omega_1]}{\partial Q} = m \frac{\partial f}{\partial [\omega]} + \frac{\partial f}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial Q}.$$

Pour un point γ' d'abscisse supérieure à celle de B' on a

$$\frac{\partial [\omega]}{\partial Q} = 0,$$

puisque la droite Bc, représentant la variation de $[\omega]$ lorsque Q croît, est parallèle à l'axe des abscisses. L'expression

de $\frac{\partial [\omega_1]}{\partial Q}$ se réduit alors à $\frac{\partial f}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial Q}$. Or, la continuité des phénomènes de dissociation doit nous faire supposer que la fonction f est continue, ainsi que ses dérivées. Il s'ensuit que pour deux points tels que β' et γ' , infiniment voisins de part et d'autre de B' , l'expression $\frac{\partial f}{\partial M} \frac{\partial M}{\partial Q}$ a sensiblement la même valeur. La différence des coefficients angulaires des tangentes en ces deux points est donc $m \frac{\partial f}{\partial [\omega]}$; or, comme en général $\frac{\partial f}{\partial [\omega]}$ n'est pas nul, on voit que les deux tangentes doivent faire entre elles un angle fini. En résumé, aux deux droites de Biot se substituent deux arcs de courbe qui *se coupent* en un point anguleux. Ces arcs ne doivent se raccorder que lorsque l'on a au point B' $\frac{\partial f}{\partial [\omega]} = 0$.

Nous pouvons donc énoncer la proposition suivante :

La courbe figurant la variation du terme $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl^2}$ dans des liqueurs renfermant sous une masse M invariable une masse fixe P d'un corps actif, et des masses graduellement croissantes Q d'un corps inactif susceptible de se combiner avec le corps actif, présente un point anguleux correspondant à la dissolution qui contient les masses des deux corps dans les proportions où ils s'unissent pour former un composé défini.

Le théorème est important, car il permet d'établir la proportion définie suivant laquelle s'effectue la combinaison, proportion qui pourrait n'être pas toujours déterminable par des expériences de dosages.

Sur les deux arcs de courbe AB' , $B'C'$, on peut encore énoncer le théorème suivant, vrai

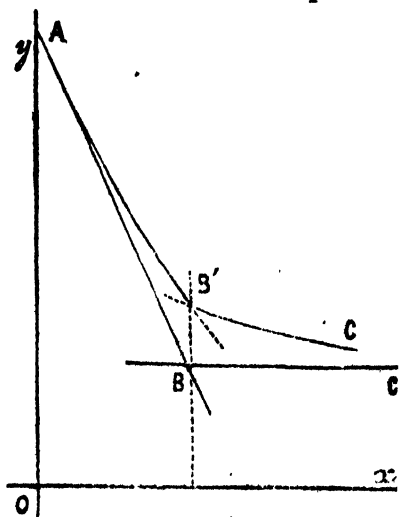


Fig. 3.

seulement dans le cas où, quand le rapport $\frac{Q}{P}$ croît depuis zéro jusqu'à l'infini, il ne se forme qu'un seul composé.

Les deux arcs AB', B'C' sont respectivement tangents aux deux droites de Biot.

En effet, l'arc AB' passe par le point A correspondant à $\frac{Q}{P} = 0$. Si l'on met une seule molécule de corps inactif dans la dissolution, elle se combinera avec le corps actif, car, d'après ce que nous savons déjà sur la dissociation, l'union de deux corps susceptibles de se combiner est d'autant plus complète que l'un des éléments est en plus grand excès, pourvu que l'on considère des liqueurs assez concentrées. Ainsi l'arc AB', passant par A et au moins par un point de la droite AB très voisin de A, se raccorde avec cette droite. Il est, de plus, très probable que pour des liqueurs qui ne seront pas trop diluées, l'excès de corps actif s'opposera à tout phénomène de dissociation pour les premières portions de corps inactif introduites. Le phénomène serait identique à celui que M. Ditte a fait connaître pour un certain nombre de sels dissociés par dissolution. Par exemple, le sulfate de mercure dissous dans l'eau n'est pas dissocié quand la liqueur renferme 67 grammes environ d'acide sulfurique libre par litre, et il est légitime d'admettre que le fait constaté sur divers sels par M. Ditte est général. Nous en donnerons de nouveaux exemples, et nous rappellerons que MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, les premiers, ont montré que si de deux corps mis en présence on laisse la masse de l'un constante et l'on fait croître l'autre indéfiniment, la proportion du premier corps qui reste inaltérée tend vers zéro, c'est-à-dire que la réaction devient de plus en plus complète à mesure que le rapport de la masse de l'un des éléments de la combinaison à celle de l'autre devient plus grand.

Pour les mêmes raisons, l'arc B'C' sera tangent à la droite BC parallèle à O*x*, et se raccordera avec elle à une distance d'autant plus rapprochée du point B que la dissolution sera plus concentrée.

Nous avons jusqu'ici résolu deux points du problème posé par Biot : 1° l'ordonnée à l'origine du premier arc de courbe représente le pouvoir rotatoire spécifique du corps actif; 2° l'abscisse du point anguleux fait connaître le rapport fixe suivant lequel les deux corps se combinent.

Examinons maintenant la troisième question, la détermination du pouvoir rotatoire moléculaire de la combinaison formée dans la liqueur.

Considérons une série de liqueurs qui, sous une masse variable M , contiennent des masses invariables P et Q des

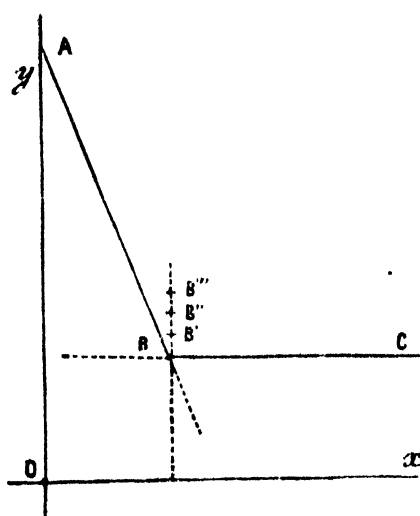


Fig. 4.

deux corps actif et inactif prises dans le rapport $n = \frac{Q}{P}$, où elles s'unissent pour former le composé défini considéré. Ce composé est partiellement dissocié en dissolution, et d'autant plus que la concentration ϵ est plus faible, c'est-à-dire que M est plus grand; de telle sorte qu'au lieu de donner pour $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$ le point B des droites de Biot, l'expérience fournit des points tels que $B' B'' B''' \dots$ (fig. 4). Il est aisé, d'après ces résultats numériques, de déterminer une fonction $f([\omega], \epsilon) = 0$, qui fera connaître la valeur minimum $[\omega_0]$ de $[\omega]$, valeur correspondant à une dissociation nulle et représentée donc par le point B des droites de Biot.

Voilà une première solution du problème; elle présente l'intérêt de faire connaître la loi suivant laquelle se dissocie le composé dissous. Mais on peut résoudre différemment la question.

L'arc de courbe AB' (fig. 5), lieu des diverses valeurs de $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$, est déterminé expérimentalement; la tangente AB au point A n'est autre chose que la première droite de Biot;

traçons cette tangente AB ou calculons son équation. Le point d'intersection des deux droites de Biot est le point B, où elle est coupée par l'ordonnée du point angulaire B'.

— Nous donnerons plus loin un exemple de cette recherche.

Soit $[\omega_0]$ la valeur limite $\frac{M\omega_0}{P l \delta_0}$ trouvée ainsi d'une façon ou de l'autre. Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ du composé formé est représenté par la formule

$$[\alpha] = \frac{M\omega_0}{(P+Q) l \delta_0};$$

ou,

$$[\omega_0] = \frac{M\omega_0}{P l \delta_0};$$

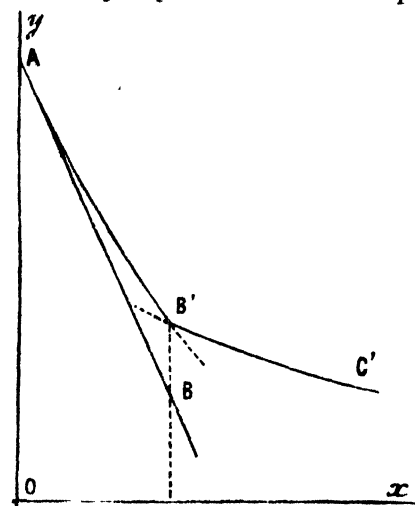


Fig. 5.

donc

$$[\alpha] = \frac{P}{P+Q} [\omega_0] = \frac{1}{1+n} [\omega_0].$$

Nous venons d'exposer une méthode permettant de généraliser les considérations de Biot et de les appliquer au cas où le composé étudié est partiellement dissocié dans la liqueur examinée. Quand il s'agit de déterminer simplement le rapport suivant lequel les deux corps A et B se combinent pour donner naissance à un composé dissous, partiellement dissocié ou non, le problème peut être résolu d'une manière plus simple. Il suffit de considérer, non plus les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\omega]$, mais les rotations ω qui ont servi à les calculer. La solution que je propose s'appuie sur celle de Biot, mais elle détermine directement le nombre n sans passer par l'intermédiaire des valeurs de $[\omega] = \frac{M\omega}{P l \delta}$, qui exigent la mesure des densités δ des dissolutions examinées au polarimètre.

Plaçons-nous tout d'abord dans l'hypothèse de Biot; admettons comme lui que les deux corps en dissolution forment un composé défini, et supposons momentanément que le composé

dissoûs ne soit pas dissocié. Pour chaque valeur du rapport $\frac{Q}{P}$, dans les liqueurs titrées de masse invariable M examinées au polarimètre, rapport dans lequel P est fixe et Q variable, l'expérience nous donne une certaine rotation ω du plan de polarisation de la lumière. Nous connaissons la fonction $\Phi\left(\frac{Q}{P}, [\omega]\right) = 0$ qui relie le titre des liqueurs aux valeurs du terme $\frac{M\omega}{Pl\delta}$ que nous pouvons appeler avec Biot le *pouvoir rotatoire moléculaire apparent* du corps actif dans la liqueur considérée. Cette fonction Φ est de la forme

$$(y - d)(y + mx - p) = 0$$

en posant $x = \frac{Q}{P}$, $y = \frac{M\omega}{Pl\delta}$,

et elle est représentée par les deux droites AB , BC (fig. 6).

Déterminons maintenant la fonction $f\left(\frac{Q}{P}, \omega\right) = 0$, qui relie la rotation ω au rapport $\frac{Q}{P}$ caractéristique de la liqueur examinée. Cette fonction se déduit de la précédente par une transfor-

mation très simple. Il suffit de remplacer y par $\frac{M\omega}{Pl\delta}$. L'expérience montre que δ est une fonction simple de $\frac{Q}{P}$. Il résulte

de là que la fonction $f\left(\frac{Q}{P}, \omega\right) = 0$ représentant la variation de ω se compose de deux arcs de courbe : l'un, A_1B_1 , correspondant à la droite AB ; l'autre, B_1C_1 , correspondant à la droite BC . Au point B , intersection des deux droites de Biot, correspondra un point B_1 , intersection de ces deux arcs de courbe. Les mesures de ω permettent de construire séparément les deux arcs A_1B_1 , B_1C_1 , et le point anguleux B_1 de la courbe $A_1B_1C_1$.

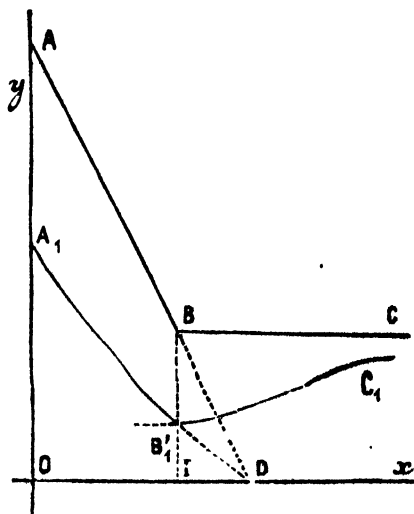


Fig. 6.

représentant la variation de ω , déterminera très simplement l'abscisse $OI = n$, valeur du rapport $\frac{Q}{P}$ pour lequel les deux corps en dissolution se saturent exactement. On peut démontrer encore que, dans un cas spécial, celui où les deux corps en dissolution donnent naissance à un seul composé dont le pouvoir rotatoire spécifique est inférieur à celui du corps actif, le point anguleux B_1 correspond à un minimum de ω .

Examinons séparément les deux arcs de courbe :

1° L'arc B_1C correspond à la portion BC de la droite $y - \delta = 0$; on aura donc

$$\frac{M\omega}{Pl\delta} = d,$$

d'où

$$\omega = \frac{Pl}{M} d.\delta;$$

or, P, l, M, d sont des constantes. On a donc

$$\omega = K\delta.$$

D'autre part, la densité δ de la dissolution croît sans cesse avec $\frac{Q}{P}$, c'est-à-dire avec le poids de corps inactif Q contenu dans la masse M de dissolution. Il en résulte que les ordonnées ω de l'arc de courbe B_1C croissent sans cesse quand l'abscisse croît.

2° L'arc A_1B_1 correspond à la portion AB de la droite $y + mx - p = 0$. Remplaçons y par sa valeur en ω , il vient

$$\omega = K'(p - mx)\delta.$$

La densité δ peut être représentée très exactement dans l'intervalle considéré par une fonction du deuxième degré de la forme

$$\delta = a + bx + cx^2;$$

a, b, c sont positifs, et comme δ varie toujours assez lentement, les coefficients b, c sont petits, et la fonction $a + bx + cx^2 = 0$ n'a pas de racines réelles. Il en résulte que

$$K'(p - mx)\delta = 0$$

possède une seule racine :

$$x = \frac{p}{m};$$

elle correspond au point D, où la droite AB de Biot atteint l'axe des abscisses. La dérivée $\frac{\partial \omega}{\partial x}$ est négative au voisinage de $x = \frac{p}{m}$; elle a au plus une racine entre 0 et $\frac{p}{m}$, et si elle est négative pour $x = 0$, elle n'en présentera aucune dans l'intervalle considéré. Or, il en est ainsi, car δ varie très peu au voisinage de $x = 0$. En résumé, ω décroît sans cesse quand x varie de 0 à $\frac{p}{m}$; toutes les valeurs de ω prises sur l'arc AB, sont décroissantes. Ainsi, dans le cas considéré, le point B, correspond à la plus petite valeur de ω déterminable expérimentalement.

Nous avons supposé, dans ce qui précède, que le composé formé par le corps actif et le corps inactif n'était pas dissocié par dissolution. Qu'arrivera-t-il s'il se produit, ce qui est le cas habituel, une dissociation partielle? Les deux droites de Biot AB, BC, qui représentent les différentes valeurs du terme $\frac{M\omega}{P\delta}$, seront remplacées par deux arcs de courbe AB', B'C' qui se coupent en B' sur l'ordonnée du point B. Par la transformation déjà indiquée, nous en déduirons, pour représenter les différentes valeurs de ω déterminées expérimentalement, deux arcs de courbes analogues à A₁B₁, B₁C₁, qui se couperont en un point B₁ situé sur la même ordonnée que B et B'.

Si l'on opère sur des liqueurs concentrées, pour lesquelles les phénomènes de dissociation sont généralement peu marqués, tout ce que nous avons dit en nous plaçant dans le cas théorique de Biot pourra être maintenu. Mais si l'on opère avec des dissolutions assez étendues, les points anguleux s'effaceront de plus en plus, et les deux arcs de courbe paraîtront se raccorder sur l'ordonnée d'abscisse OI.

Il faut remarquer que le point B', dans le cas des expériences que nous discutons, *ne pourra jamais correspondre à un minimum de $[\omega] = \frac{M\omega}{P\delta}$* .

Quand les deux corps, suivant leurs proportions relatives dans la dissolution, peuvent donner naissance à plusieurs com-

posés distincts, on verrait d'une manière analogue que la variation de ω est représentée, aussi bien que celle de $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl}$, par une série d'arcs de courbes qui se coupent. Les abscisses de ces points anguleux l'ont connaître les différentes proportions suivant lesquelles les éléments dissous sont susceptibles de s'unir pour former des composés définis.

On peut ajouter qu'il serait aisé de développer des considérations analogues au sujet de toute propriété moléculaire des combinaisons autres que le pouvoir rotatoire.

L'attention des physiciens a été, dans ces derniers temps, attirée sur les points anguleux que peuvent présenter les courbes figurant la variation de la *densité*, de la *conductibilité électrique*, de la *formation des sels doubles*, de la *solubilité*, lorsque l'on fait varier la proportion des éléments de la dissolution ou les conditions de température dans lesquelles on l'effectue. Les travaux de MM. Mendeleef, Pickering, Bakhuis, Roozeboom, Étard, Daniel Berthelot, etc., montrent bien quelles sont l'importance et la signification de ces points singuliers.

La mesure de la quantité de chaleur dégagée quand les éléments d'une combinaison s'unissent en dissolution nous apparait comme la méthode la plus générale pour déceler les phénomènes moléculaires et déterminer la nature de la combinaison formée. On peut dire que l'étude du pouvoir rotatoire s'applique, pour le même objet, seulement dans un nombre de cas très restreint; mais en revanche, de toutes les propriétés physiques, le pouvoir rotatoire spécifique est celle qui éprouve, dans certains cas, les modifications les plus grandes, les plus faciles à observer, les plus propres à analyser les phénomènes de combinaison et de décomposition dont les dissolutions sont le siège. C'est pourquoi il sera très avantageux de déterminer par l'examen du pouvoir rotatoire les combinaisons que les corps actifs sur la lumière polarisée sont susceptibles de contracter en dissolution avec les corps inactifs. Cette étude peut être féconde pour établir les fonctions chimiques des composés actifs, dont la molécule est toujours

complexe ; de plus, la discussion des expériences peut fournir des documents précieux sur la dissociation par dissolution.

Il est bon de rappeler, en terminant ces considérations théoriques, que Biot le premier a signalé l'existence d'un point anguleux dans la ligne représentative de la variation d'une propriété moléculaire d'une dissolution dans laquelle on fait varier progressivement la proportion des éléments dissous susceptibles de former une combinaison.

Afin de soumettre les considérations qui précèdent au contrôle de l'expérience, j'ai examiné les dissolutions dans l'eau du sucre et de la potasse KOH. Les deux corps se combinent, ainsi que l'atteste le dégagement de chaleur observé, quand on mélange une dissolution de sucre et une dissolution de potasse caustique. On connaît même un composé qu'ils forment dans ces circonstances ; ce composé contiendrait deux équivalents de base pour un équivalent de sucre. Mais, d'une manière générale, les dissolutions de sucre en présence des bases fortes, étudiées déjà par Peligot ⁽¹⁾, Soubeiran ⁽²⁾, M. Berthelot ⁽³⁾, E. Sostmann ⁽⁴⁾, présentent une constitution assez mal connue. On lit à ce sujet dans le dictionnaire de Wurtz :

« La diminution du pouvoir rotatoire du sucre par les alcalis
» caustiques ou carbonatés n'est pas proportionnelle à la
» quantité de base. La concentration de l'eau sucrée influe ;
» sans doute qu'il se forme divers composés à mesure que la
» dissolution est plus étendue. Ainsi, dans les solutions de
» concentration indiquée, les proportions suivantes d'alcali
» détruisent le pouvoir rotatoire des quantités indiquées de
» sucre :

Sucre dans la dissolution	20 à 25 %	10 %	5 %	
1 p. de soude détruit la rotation de	1,319	0,907	0,450	de sucre.
1 p. de potasse id.	0,915	0,650	0,426	—

» Lorsque l'on sursature par de l'acide carbonique, tous ces

⁽¹⁾ *Annales de ch. et de ph.*, série 2, t. LXVII, LXVIII, et série 3, t. LXV.

⁽²⁾ *Journal de pharmacie*, t. I.

⁽³⁾ *Annales de ch. et de ph.*, série 3, t. XLVI.

⁽⁴⁾ *Zeitsch. für Zuckerindustrie*, t. XVI.

» composés sont détruits et le sucre reprend en entier son » pouvoir rotatoire. »

Mes expériences éclaircissent fort bien ce phénomène, et c'est là un premier exemple, peu important sans doute, mais très démonstratif des services, que peuvent rendre les considérations développées ci-dessus.

Si, pour contrôler la théorie, j'ai choisi le sucre et la potasse, c'est que, tous mes calculs étant fondés sur l'invariabilité du pouvoir rotatoire spécifique $[\omega] = \frac{\omega}{l \varepsilon d}$ du corps actif considéré, j'étais tenu, pour une première vérification, d'opérer sur un corps possédant sans contestation cette invariabilité. Or, le sucre est à peu près le seul composé actif sur la lumière polarisée pour lequel on admette, surtout depuis les expériences de Tollens (¹), un pouvoir rotatoire, sensiblement invariable avec la dilution.

J'ai préparé tout d'abord une dissolution de sucre candi dans l'eau distillée; cette dissolution A renfermait, sous une masse égale à 1,000 grammes, 342 grammes, soit un équivalent de sucre : $C^{12}H^{22}O^{11}$. J'ai dissous, d'autre part, un certain poids de potasse à l'alcool dans 100 centilitres d'eau distillée, et la dissolution a été titrée à l'aide d'une liqueur d'acide sulfurique renfermant par litre $h \times 98$ grammes d'acide sulfurique pur (h étant un coefficient inconnu voisin de l'unité). J'ai amené finalement la dissolution alcaline à renfermer, sous une masse de 1,000 grammes, $h \times 8 \times 56$ grammes de potasse KOH. Soit B cette deuxième dissolution.

J'ai fait alors une série de liqueurs en pesant, pour obtenir chacune d'elles, des masses convenables de liqueur A, de liqueur B et d'eau distillée; toutes ces dissolutions, sous une masse égale à 2,000 grammes, renfermaient un équivalent, 342 grammes de sucre et des masses variables de potasse depuis 0 jusqu'à $h \times 8$ équivalents. Ces liqueurs ont été observées au polarimètre à pénombre dans un tube ayant 20 cen-

(¹) *Ber. der ehem. Ges.*, t. X, et *Journal de physique*, série 4, t. VII.

timètres de long. Les rotations et les pouvoirs rotatoires spécifiques se rapportent donc à la lumière jaune du sodium ; nous les désignerons par ω_D et $[\omega]_D$. Les densités ont été déterminées par la méthode du flacon. Enfin, les courbes figurant la variation de ω_D et de $[\omega]_D$ ont été tracées et ont présenté chacune un point anguleux. C'est alors seulement que j'ai déterminé avec soin le coefficient h donnant le titre exact de la liqueur d'acide sulfurique et par suite fixant les masses de potasse contenues dans mes liqueurs. Les courbes avaient été tracées en portant en abscisse les masses Q de corps inactif, c'est-à-dire de potasse, au lieu de $\frac{Q}{P}$, ce qui ne change rien à mes déductions puisque dans toutes ces mesures la masse P de corps actif restait constante. Dans ces conditions, l'abscisse du point anguleux s'est trouvée exactement égale à 112. Or, l'équivalent de la potasse caustique étant 56, je crois pouvoir interpréter ce résultat en disant qu'il se forme tout d'abord dans les dissolutions un composé résultant de l'union de *un* équivalent de sucre avec *deux* équivalents de potasse.

Les nombres relatifs à ces premiers points de mes recherches sont contenus dans le tableau suivant :

TABLEAU X. — Liqueurs renfermant sous une masse $M = 2,000$ grammes 342 grammes de sucre et de masses variables de potasse.

MASSES DE POTASSE	ω_D	$[\omega]_D$
gr. 0	24°23'	66,4
5,066	24°10'	65,8
10,132	23°58'	65,1
20,264	23°30'	63,9
30,396	23°17'	63,7
40,528	23°4'	61,85
50,660	22°50'	61,1
101,32	22°0'	58,4
151,98	22°0'	57,5
202,64	22°36'	56,7
253,30	23°11'	56,9
303,96	23°47'	57,15
354,62	24°23'	57,2
405,28	24°50'	57,1

La courbe I (*planche 1*) figure la variation de ω_D ; le point anguleux correspondant à l'abscisse $Q = 112$ est très net. Dans le cas où il s'en formerait de nouveaux pour des valeurs de Q plus grandes, les points de la courbe fournis par l'expérience ne sont pas déterminés en assez grand nombre afin de permettre de le décider. Je n'ai pas tracé la courbe (1 *bis*) figurant la variation de $[\omega]_D$, parce que le nombre des points, valeurs de $[\omega]_D = \frac{M\omega_D}{Pl^2}$ déterminés expérimentalement, n'est pas assez grand à la droite du point anguleux pour que le tracé soit déterminé sans ambiguïté. Nous verrons plus loin que ce point anguleux est en effet très obtus.

Ces résultats nous permettent de déterminer la première droite de Biot AB sur laquelle se trouveraient toutes les valeurs de $[\omega]_D = \frac{M\omega_D}{Pl^2}$ pour des valeurs de Q inférieures à 112 gr., si le composé formé n'était pas en partie dissocié.

L'expérience montre que, dans le cas actuel, pour des masses Q de potasse comprises entre zéro et 30 gr. 396, toutes les valeurs de $[\omega]_D$, au nombre de *sept*, que j'ai déterminées (je n'en ai rapporté que *cinq*), sont sur une droite. C'est la droite AB de Biot, tangente au premier arc de courbe AB₁. Nous voyons ici une confirmation de ce fait aisé à prévoir, ou plutôt déjà connu, que l'excès de l'un des éléments de la combinaison dissoute s'oppose, dans une certaine mesure, à la dissociation par dissolution. Cette droite, dont l'équation est

$$y + \frac{37}{303,96} - 66,4 = 0,$$

donne pour $Q = 101$ gr. 320

$$y = 54,1,$$

tandis que l'expérience a montré pour la liqueur considérée

$$[\omega]_D = 58,4.$$

Mais le nombre 54,1 correspond à une dissociation nulle, tandis que 58,4 est la valeur du terme $\frac{M\omega_D}{Pl^2}$ formée par le composé

partiellement dissocié. Calculons directement la valeur-limite de $[\omega]_D$ correspondant à une dissociation nulle. A cet effet, nous prendrons une série de liqueurs renfermant toutes un poids $P = 342$ grammes de sucre et un poids $Q = 101$ gr. 32 de potasse, mais nous ferons varier la masse M de la dissolution. Les expériences qui sont résumées dans le tableau ci-dessous ont pu être représentées par la fonction

$$(y = 4000) (M + ay + b) = k.$$

TABLEAU XI. — Valeur-limite de $[\omega]_D = \frac{M\omega_D}{Pl\delta}$ dans le cas d'une dissociation nulle.

VALEURS DE M	ω_D		ÉCART
	EXPÉRIENCE	CALCUL	
1,000	55,33	56,33	0
1,300	56,96	56,90	$\frac{1}{1000}$
1,600	57,41	57,25	$\frac{3,5}{1000}$
2,000	58,00	57,85	$\frac{2,5}{1000}$
2,466	58,71	58,60	$\frac{2}{1000}$
4,000	59,78	59,78	"
4,800	60,20	60,19	0
6,000	60,75	60,73	$\frac{1}{3000}$
6,837	61,05	61,04	0
8,000	61,40	61,40	"
"	"	"	"
∞	66,66	66,66	0

La valeur minimum de y , qui correspond algébriquement au cas des racines égales, représente physiquement la valeur que possède $\frac{M\omega_D}{Pl\delta}$ quand la dissociation du composé est nulle. L'équation a une racine double pour $M = 744$; la valeur de cette racine est $y = 54,46$; elle ne diffère que de $\frac{1}{200}$ de sa valeur du nombre 54,40 fourni par le tracé direct de la première droite de Biot.

Remarque. — Les calculs précédents ont été effectués d'après des expériences faites sur des liqueurs préparées avec des produits différents de ceux qui avaient servi à la première

série de déterminations. Les coefficients de notre équation ont pour valeur

$$\begin{aligned} a &= 13,3073 \\ b &= -34497,26 \\ K &= -7118483. \end{aligned}$$

Mais il faut remarquer que les rotations ω_n dans les valeurs du terme $\frac{M\omega_n}{Pl^2}$, qui ont été choisies pour le calcul des coefficients, avaient été exprimées en minutes. On a pris, par exemple, $M = 1000$ et $[\omega]_n = \frac{M\omega_n}{Pl^2} = 3380$; de telle sorte que pour $M = 6000$, l'équation a donné $[\omega]_n = 3645$, etc. Les nombres ont été ensuite ramenés à l'unité ordinairement choisie.

D'autre part, pour la dissolution de sucre pur, nous avons obtenu, avec 342 grammes de sucre dans 2,000 grammes de dissolution, $\omega_n = 24^{\circ}23'$, et la densité à 12° déterminée par la méthode du flacon a été $d = 1,070247$; ce qui donne pour le pouvoir rotatoire spécifique du sucre déterminé dans ces conditions

$$[\omega]_n = 66,61;$$

d'après Tollens, nous aurions dû trouver pour ce degré de dilution

$$[\omega]_n = 66,51.$$

La différence, on le voit, est négligeable.

Enfin, nous avons admis que pour une dilution infinie, le composé étant complètement dissocié, le terme $[\omega]_n$ tendait vers la valeur du pouvoir rotatoire du sucre que l'on obtient en dissolution étendue 66,66. Il faut remarquer que les expériences s'accordent bien avec cette hypothèse; car au lieu de déterminer la valeur des coefficients, en admettant comme exacte la valeur $y = 66,66$ pour $M = \infty$, nous pouvons les déterminer en adoptant la valeur $y = 61,05$ obtenue expérimentalement avec $M = 6857$ grammes, et alors c'est le calcul qui nous donne $y = 66,66$ pour la dissolution supposée diluée à l'infini. — On peut déterminer ainsi par le calcul un point quelconque des droites de Biot; l'exemple ci-dessus est relatif

à un point de la première droite AB peu éloigné du point d'intersection B avec la deuxième droite BC.

Les expériences qui suivent ont eu pour but de déterminer jusqu'à quel degré de dilution, dans le cas actuel, on peut observer le *point anguleux* correspondant à l'intersection des deux droites de Biot, point anguleux qui doit se produire aussi bien sur la courbe représentant la variation de la rotation ω que sur celle qui représente la variation de l'expression $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl^2}$, cette dernière courbe n'étant en définitive que l'ensemble des droites de Biot modifiées par le phénomène de dissociation.

A cet effet, on a préparé une série de liqueurs qui, sous une masse égale à 1,000 grammes, contenaient respectivement : 0, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{3}$... $\frac{5}{3}$ d'équivalent de potasse caustique, et qui toutes renfermaient 342 grammes de sucre, soit *un* équivalent. Ces différentes liqueurs étaient déduites les unes des autres de manière à ce que les résultats tirés de leur examen fussent bien comparables. Toutes ces dissolutions ont été observées dans le tube de 20 centimètres du polarimètre à pénombre, comme nous l'avons indiqué précédemment. Puis on a déterminé les densités δ des liqueurs par la méthode du flacon. Pour ces mesures, on a opéré sur les liqueurs contenant 0, 1, 2, ..., 4, 5 équivalents de potasse pour *un* équivalent de sucre, et, l'on a admis que la densité variait proportionnellement à la quantité de potasse dans chaque intervalle, afin de calculer les densités des liqueurs de titre intermédiaire. Ainsi que je l'ai vérifié, cette approximation est très suffisante pour l'objet spécial de mes mesures actuelles. La connaissance des densités m'a permis de calculer les valeurs de l'expression $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl^2}$.

Les liqueurs de cette série d'expériences ont été diluées ensuite de manière à renfermer respectivement les mêmes quantités de sucre et de potasse, non plus sous la masse de 1,000 grammes, mais sous la masse de 2,000 grammes, et j'ai répété sur ces nouvelles dissolutions les mêmes calculs et les mêmes mesures que précédemment.

J'ai ainsi dilué, de proche en proche, les liqueurs primitives à 4,000 grammes, 6,000 grammes, 8,000 grammes, et j'ai dressé le tableau des rotations ω_D , des densités δ , des pouvoirs rotatoires moléculaires $[\omega]_D$ dans chaque série. Enfin, j'ai représenté par des courbes les résultats bruts de l'expérience, qui, ayant été déterminés avec beaucoup de soin, ont été acceptés sans subir aucune correction. — Dans le plus grand nombre de cas, les rotations sont exactes, je crois, à *une minute* près.

Examinons les résultats obtenus. Ils sont réunis dans les tableaux XII, XIII, XIV, XV, XVI, et figurés par les courbes 2, 3, 4, 5, 6 et 2 bis, 3 bis, 4 bis, 5 bis, 6 bis.

TABLEAU XII. — Liqueurs contenant dans une masse M = 1,000 grammes 342 grammes de sucre et des masses variables de potasse.

QUANTITÉS DE POTASSE	ω_D	δ	$[\omega]_D$
0	52°15'	1,1486	66,51
$\frac{1}{3} e$ ⁽¹⁾	50°44'	1,1641	63,5
$\frac{2}{3} e$	49°30'	1,1877	61,1
$\frac{3}{3} e$	48°55'	1,2072	59,24
$\frac{4}{3} e$	48°28'	1,2276	57,72
$\frac{5}{3} e$	48°23'	1,2481	56,67
$\frac{6}{3} e$	48°42'	1,2685	56,13
$\frac{7}{3} e$	49°12'	1,2899	55,76
$\frac{8}{3} e$	50°4'	1,3115	55,81
$\frac{9}{3} e$	51°15'	1,3228	56,22

La courbe (2), qui résume les mesures de rotation effectuées sur les liqueurs de la série M = 1000, nous montre un point anguleux A, très accentué pour Q = 1,5 équivalent de potasse. Ce point anguleux nous indique la formation dans la liqueur d'une combinaison contenant *trois* équivalents de potasse pour *deux* équivalents de sucre. Ce composé n'a pas encore été signalé. Si, d'autre part, nous examinons la courbe

(1) e représente un équivalent de potasse, soit 56 grammes de KOH.

(2 bis), qui représente les valeurs de l'expression $[\omega]_D$ pour les mêmes liqueurs, nous constatons qu'elle est formée de deux arcs de courbe se coupant en un point A'_1 ayant même abscisse que le point A_1 . Ainsi, jusqu'à présent, les faits observés sont bien conformes à la théorie, et je crois mes expériences assez précises pour qu'il n'y ait sur le tracé des courbes aucune incertitude de nature à faire douter de cette conformité.

TABLEAU XIII. — Liqueurs contenant dans une masse $M = 2,000$ grammes 342 grammes de sucre et des masses variables de potasse.

QUANTITÉS DE POTASSE	ω_D	DENSITÉ δ	$[\omega]_D$
0	24°23'	1,0706	66,58
$\frac{1}{3} e$	23°37'	1,0793	63,96
$\frac{2}{3} e$	23°5'	1,0881	62,02
$\frac{3}{3} e$	22°33'	1,0968	60,12
$\frac{4}{3} e$	22°16'	1,1057	58,89
$\frac{5}{3} e$	22°6'	1,1146	57,97
$\frac{6}{3} e$	21°57'	1,1235	57,12
$\frac{7}{3} e$	22°	1,1329	56,78
$\frac{8}{3} e$	22°6'	1,1424	56,57
$\frac{9}{3} e$	22°12'	1,1518	56,36

TABLEAU XIV. — Liqueurs contenant dans une masse $M = 4,000$ grammes 342 grammes de sucre et des masses variables de potasse.

QUANTITÉS DE POTASSE	ω_D	δ	$[\omega]_D$
0	11°45'	1,0343	66,435
$\frac{1}{3} e$	11°24'5	1,0385	64,25
»	»	»	»
$\frac{3}{3} e$	10°58'	1,0468	61,23
$\frac{4}{3} e$	10°48'	1,0510	60,09
$\frac{5}{3} e$	10°40'	1,0552	59,11
$\frac{6}{3} e$	10°33'	1,0593	58,24
$\frac{7}{3} e$	10°35'	1,0637	58,16
$\frac{8}{3} e$	10°34'	1,0681	57,85
$\frac{9}{3} e$	10°28'5	1,0725	57,09

TABLEAU XV. — Liqueurs contenant dans une masse $M = 6,000$ grammes 342 grammes de sucre et des masses variables de potasse.

QUANTITÉS DE POTASSE	ω_D	δ	$[\omega]_D$
0	7°48'	1,0224	66,24
$\frac{1}{3} e$	7°34'	1,0251	64,41
»	»	»	»
$\frac{2}{3} e$	7°20'	1,0305	62,17
$\frac{4}{3} e$	7°12'	1,0332	60,88
$\frac{5}{3} e$	7°6'	1,0359	59,87
$\frac{6}{3} e$	7°	1,0387	58,85
$\frac{7}{3} e$	7°	1,0417	58,69
$\frac{8}{3} e$	6°56'	1,0447	57,95
$\frac{9}{3} e$	6°53'	1,0478	57,34
»	»	»	»
$\frac{12}{3} e$	6°53'	1,0568	56,81

TABLEAU XVI. — Liqueurs contenant dans une masse $M = 8,000$ grammes 342 grammes de sucre et des masses variables de potasse.

QUANTITÉS de potasse	ω_D	DENSITÉ δ	$[\omega]_D$
0	5°46'	1,0162	66,4
1 e	5°29'	1,0219	63,07
2 e	5°18'	1,0274	60,63
3 e	5°12'	1,0331	59,16
4 e	5°7'	1,0389	57,81

La courbe (3) relative aux rotations ω_D de la série $M = 2000$ présente un point anguleux A pour $Q = 2$ équivalents de potasse, ainsi que nous l'avons indiqué déjà dans d'autres séries de mesures. Cela prouve qu'à ce degré de dilution il se forme un composé différent de celui qui est signalé dans le précédent paragraphe. Ce composé, qui contient *deux* équivalents de potasse pour *un* équivalent de sucre, a été étudié autrefois par divers chimistes. La courbe (3 bis) représente les pouvoirs rotatoires $[\omega]_D$ des mêmes liqueurs; elle possède un point anguleux A' correspondant à la même abscisse que A.

Si l'on examine, d'une part, les courbes (4), (5), (6) des

rotations et, d'autre part, les courbes (4 bis), (5 bis), (6 bis) des pouvoirs rotatoires apparents $[\omega]_D = \frac{M\omega_D}{Pl\delta}$ pour les séries plus diluées $M = 4000$, $M = 6000$, $M = 8000$, on constate toujours l'existence du point anguleux; il est cependant assez peu sensible dans la dernière série. De plus, comme l'abscisse de ce point correspond toujours à $Q = 2$ équivalents de potasse, nous devons admettre que le composé précédent persiste dans la liqueur à mesure qu'on la dilue à partir de $M = 2000$.

Remarques. — Pour tracer avec sécurité les courbes représentant la variation de $[\omega]_D = \frac{M\omega_D}{Pl\delta}$, il est utile d'avoir dans le voisinage du point anguleux un nombre de points plus grand que ceux qui avaient été déterminés directement; ils ont été obtenus avec exactitude de la manière suivante. On a cherché sur la courbe correspondante la rotation ω que donnerait une liqueur contenant une masse Q de potasse, Q étant l'abscisse du point à déterminer sur la courbe des $[\omega]$; de même on a calculé par interpolation la densité δ de cette liqueur. La connaissance de ω et de δ permettait d'obtenir $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$.

La courbe (6), qui représente la variation de ω dans la série $M = 8000$, est figurée dans sa deuxième portion par une ligne droite; en réalité, il conviendrait de tracer un arc de courbe passant par les trois points et représentant une inflexion.

Enfin, pour tracer les courbes des pouvoirs rotatoires, nous leur avons donné même ordonnée à l'origine 66,5, ce qui revient à supposer le pouvoir rotatoire spécifique du sucre indépendant de la dilution. Il en est sensiblement ainsi. Quant aux valeurs un peu plus faibles du pouvoir rotatoire du sucre que nous avons déterminées, leur faiblesse peut tenir à un défaut de réglage du polarimètre, défaut qu'il a été impossible de corriger pour rectifier les mesures de ω , les calculs n'ayant été effectués que longtemps après les observations polarimétriques.

Pour ne point faire dépendre exclusivement la détermination

des points anguleux de tracés graphiques plus ou moins imparfaits, et pour montrer d'une façon plus précise le degré d'exactitude et de régularité que présentent mes déterminations expérimentales, j'ai cherché à représenter par des fonctions empiriques les résultats relatifs soit à ω , soit à $[\omega]$.

1° Pour la série $M = 1000$, x désignant le nombre d'équivalents de potasse contenu dans la masse M , et la rotation ω étant désignée par y , on a

$$\text{de } x = 0 \text{ à } x = 1,5, \quad y = \frac{5,153}{x + 0,8372} + 46,095,$$

$$\text{et de } x = 1,5 \text{ à } x = \frac{8}{3}, \quad y = \frac{-2,036}{x - 3,368} + 47,21.$$

Valeurs de x	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{6}{3}$
Valeurs de y {	trouvées, 52,25	50,73	49,51	48,89	48,46	48,3	
	calculées, 52,27	50,60	49,65	48,91	48,46	48,3	
Valeurs de x	$\frac{7}{3}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{5}{3} + \frac{1}{6}$	$\frac{6}{3}$	$\frac{6}{3} + \frac{1}{6}$	$\frac{7}{3}$	$\frac{7}{3} + \frac{1}{6}$
Valeurs de y {	trouvées, 48,3	48,39	48,50	48,7	48,92	49,20	49,58
	calculées, 48,3	48,40	48,53	48,7	48,90	49,18	49,55

Il y a *intersection* des deux arcs au point $x = \frac{8}{3}$, $y = 48,3$.

2° Pour la série $M = 2000$, en représentant par y la quantité $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl^2}$, nous aurions de même, pour résumer les déterminations expérimentales,

$$\text{de } x = 0 \text{ à } x = 2, \quad y = \frac{29,585}{x + 1,694} + 49,116,$$

$$\text{de } x = 2 \text{ à } x = 3, \quad y = \frac{2,443}{x - 0,644} + 55,323.$$

Valeurs de x	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{6}{3}$
Valeurs de y {	trouvées, 66,58	63,93	62,02	60,116	58,89	57,97	57,025
	calculées, 66,58	63,71	61,65	60,10	58,89	57,92	57,125
Valeurs de x	$\frac{6}{3}$	$\frac{6}{3} + \frac{1}{6}$	$\frac{7}{3}$	$\frac{7}{3} + \frac{1}{6}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{8}{3} + \frac{1}{6}$	$\frac{9}{3}$
Valeurs de y {	trouvées, 57,125	56,93	56,78	56,67	56,56	56,50	56,36
	calculées, 57,125	56,98	56,77	56,64	56,56	56,40	56,36

Si l'on remarque un écart notable pour $x = \frac{1}{3}$ et $x = \frac{2}{3}$ entre les valeurs de y trouvées et celles que donne la formule, cela peut tenir dans une certaine mesure à ce que — ainsi que je l'ai indiqué — la courbe doit se raccorder avec la droite de Biot en un point dont l'abscisse est plus grande que zéro. Il convient donc de faire passer la courbe plutôt par le point $x = \frac{1}{3}$, $y = 63,93$ que par $x = 0$ et $y = 66,58$. Sous ces conditions, le premier arc est représenté par

$$y = \frac{26,3376}{x + 1,507} + 49,615.$$

Valeurs de x	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{6}{3}$
Valeurs de y { trouvées,	63,93	62,02	60,12	58,89	57,97	57,125
calculées,	63,93	61,73	60,12	58,89	57,92	57,125

3° Pour la série M = 4000, entre $x = 0$ et $x = 2$, on a

$$y = \frac{56,823}{x + 2,89} + 46,62.$$

Valeurs de x	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{3}{3}$	$\frac{4}{3}$	$\frac{5}{3}$	$\frac{6}{3}$
Valeurs de y { trouvées,	66,435	64,25	»	61,23	60,08	59,11	58,24
calculées,	64,28	64,25	62,60	61,23	60,08	59,10	58,24

L'écart constaté pour $x = 0$ tient à ce que l'arc de courbe atteint la droite AB de Biot en un point tel que A' d'abscisse soit supérieure à zéro.

Entre $x = \frac{2}{3}$ et $x = \frac{2}{3} + \frac{1}{3}$, les résultats concordent avec ceux que fournit la formule

$$y = \frac{0,1327}{x - 2,998} + 58,373.$$

Valeurs de x	$\frac{6}{3}$	$\frac{6}{3} + \frac{1}{6}$	$\frac{7}{3}$	$\frac{7}{3} + \frac{1}{6}$	$\frac{8}{3}$	$\frac{8}{3} + \frac{1}{6}$
Valeurs de y { trouvées,	58,24	58,21	58,17	58,08	57,84	57,55
calculées,	58,24	58,21	58,17	58,08	57,97	57,57

Remarque. — Il est certain que les arcs de courbe, à partir de $x = 2$, doivent être représentés par des fonctions plus compliquées que les arcs du second degré ci-dessus; l'expérience montre, en effet, que si on les étend jusqu'à $x = 4$, on trouve

vers $x = 3$ un point d'inflexion. Cependant, entre $x = 2$ et $x = 3$, ces courbes de degré supérieur se confondent sensiblement avec les arcs d'hyperbole dont les équations ont été données. L'accord, en particulier, paraît excellent au voisinage du point intéressant, c'est-à-dire du point anguleux, qui correspond à l'intersection des deux droites de Biot. — Les nombres rapportés plus haut montrent bien que les arcs de courbe représentant la variation de ω ou de $[\omega]$ se coupent, quelle que soit la dilution, à partir de $M = 2000$, en un point dont l'abscisse est égale à 2 (*deux* équivalents de potasse).

On pourrait être surpris, au premier abord, de la forme tourmentée que présentent les deuxièmes portions des courbes, la théorie exposée tout à l'heure n'ayant rien fait prévoir de semblable. Mais il faut remarquer que la théorie a été établie en supposant qu'aucune réaction nouvelle ne se produisait dans la dissolution pour des masses de corps inactif supérieures à celle qui donne le point anguleux. Or, quand un second composé peut prendre naissance, la deuxième droite de Biot n'est plus parallèle à l'axe des abscisses, elle est inclinée comme la première sur les deux axes de coordonnées, et l'arc de courbe qui va du premier point anguleux au second doit présenter, dans un grand nombre de cas, un point d'inflexion. Nous reviendrons plus explicitement sur ce sujet dans le chapitre qui suit, en discutant certaines expériences de M. Gernez.

Si des points anguleux ont été signalés récemment par plusieurs physiciens dans l'étude des dissolutions, il faut dire aussi que certains savants prétendent qu'ils ne doivent pas exister. M. Oswald vient de publier un important travail ⁽¹⁾ où il expose les théories actuelles, qui n'admettent pas les discontinuités d'une telle nature, et M. Daniel Berthelot écrivait récemment dans une note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* ⁽²⁾ et relative à des mesures de cou-

⁽¹⁾ *Philosophical Magazine*, 1891.

⁽²⁾ *C. R.*, t. CXIII, p. 643.

ductibilité électrique des sels faites *en liqueurs très étendues* :
« Il résulte de ces nombres que, d'une manière rigoureuse, au
» voisinage immédiat de la neutralisation, la variation n'est
» linéaire ni pour les liqueurs alcalines, ni pour les liqueurs
» acides (bien qu'elle le devienne très rapidement pour ces
» dernières et un peu plus lentement pour les premières); en
» sorte que, si l'on passe des premières aux secondes, le phé-
» nomène n'est pas représenté par deux droites qui se coupent
» sous un angle aigu, mais par deux portions de courbes qui
» se raccordent entre elles. Sans doute il faut voir là une
» conséquence de ce principe qu'il n'y a pas de discontinuité
» dans les phénomènes physiques, et qu'aux points de transition
» le passage n'est jamais absolument brusque. »

Ce qui paraît bien établi, c'est que les dissolutions qui renferment des masses variables de deux corps susceptibles de se combiner présentent une variation différente de leurs propriétés moléculaires avant et après le point où les éléments de la combinaison se trouvent dans la proportion exacte permettant la formation d'un composé défini. Les deux arcs de courbe qui représentent ces variations de la propriété physique considérée se coupent sous un angle plus ou moins ouvert. Faut-il admettre que, dans la pratique expérimentale, on observera au voisinage du point anguleux une modification des phénomènes qui raccordera les deux arcs à équations distinctes et masquera d'autant mieux le point singulier que la liqueur sera plus étendue? Il peut se faire qu'il en soit ainsi; mais nous devons ajouter que, dans un certain nombre d'exemples, en particulier pour le pouvoir rotatoire spécifique lorsque l'on examine des liqueurs suffisamment concentrées, l'allure des deux arcs de courbe distincts est assez nettement marquée pour qu'une simple représentation graphique des résultats de l'expérience détermine d'une manière précise la position du point singulier indiqué par la théorie.

CHAPITRE III

Discussion des expériences de Biot et des expériences de M. Gernez.

Sur l'application du pouvoir rotatoire à l'examen des composés dissous, il existe des expériences déjà faites. Parmi les séries les plus importantes et les plus complètes, il convient de citer celles qui ont été exécutées par Biot et celles, toutes récentes, de M. Gernez.

1° Biot a publié, dans les mémoires précités, de longues séries de mesures sur les dissolutions d'acide tartrique dans l'eau, et des mesures, beaucoup moins nombreuses, sur la dissolution dans l'eau du même acide tartrique en présence de la potasse ou de la soude. — Je montrerai que ces expériences, complétées et interprétées par la méthode exposée ci-dessus, donnent de la théorie une précieuse vérification.

2° M. Gernez a exécuté, dans ces dernières années, des mesures très soignées relatives aux dissolutions de l'acide tartrique et de l'acide malique en présence des phosphomolybdates, des tungstates et des molybdates alcalins. — Ma théorie permet d'interpréter ces mesures, qui fourniraient souvent des résultats obscurs ou contradictoires dans une autre hypothèse.

Cette discussion mérite d'être développée longuement, car les considérations précédentes peuvent servir à déterminer la formule de composés qui, prenant naissance dans des dissolutions, ne pourraient parfois être isolés sans être détruits. La connaissance de ces composés sera, dans bien des cas, utile pour établir la fonction chimique et la constitution des corps soumis à un semblable examen.

I

Une partie des expériences de Biot sur les dissolutions d'acide tartrique peuvent être résumées dans le tableau suivant. Les rotations ω observées ont été ramenées par le calcul aux rotations que l'on aurait obtenues en observant les dissolutions sous une épaisseur égale à 10 centimètres. — On sait que les expériences de Biot ont été faites avec la lumière fournie par un verre rouge.

TABLEAU XVII. — Dissolution de l'acide tartrique dans l'eau.

PROPORTION pondérable d'acide dans l'unité de poids E	PROPORTION pondérable d'eau e	RAPPORT du poids de l'eau à celui de l'acide	Densité δ	ω	$[\omega]$ observé	$[\omega]$ calculé
0,59601	0,40399	0,677824	1,32854	3,645	4,6034	4,6034
0,54969	0,45031	0,819200	1,29998	3,8577	5,3985	5,26649
0,47678	0,52322	1,09742	1,25375	4,008	6,6747	6,31022
0,44810	0,55190	1,23161	1,23693	3,876	6,9945	6,72078
0,39560	0,60431	1,52726	1,20480	3,608	7,5692	7,47105
0,35192	0,64808	1,84158	1,17591	3,373	8,1463	8,09764
0,34620	0,65380	1,88850	1,17396	3,350	8,2648	8,17952
0,33498	0,66502	1,98522	1,17064	3,297	8,4079	8,34014
0,29855	0,70145	2,34423	1,14932	2,9567	8,6187	8,86165
0,19567	0,80433	4,11065	1,09446	2,162	10,0952	10,34441
0,19470	0,80530	4,13593	1,09353	2,127	10,0308	10,34830
0,15381	0,84619	5,50153	1,07261	1,820	11,0328	10,93375
0,10119	0,89881	8,88270	1,04601	1,218	11,5157	11,68093
0,07555	0,92445	12,2354	1,03401	0,9458	12,1072	12,105398
0,04947	0,95053	19,2141	1,02241	0,6258	12,3441	12,42732

Rappelons, au sujet de ces expériences, les conclusions mêmes du mémoire de Biot (1).

« ... Il résulte d'abord qu'il y a combinaison chimique entre » l'eau et l'acide, puisque les propriétés moléculaires du sys- » tème composé de ces deux corps changent avec les proportions » des composants. Puis, cette combinaison n'est point en pro- » portion définie; car, si l'on construit les valeurs de $[\omega]$ » comme ordonnées, en prenant pour abscisses les multiples » d'eau $\frac{e}{E} = \frac{Q}{P}$, on trouve pour lieu géométrique une ligne

(1) *Mémoires de l'Institut de France*, t. XV.

» courbe et non pas une ligne droite parallèle à l'axe des
 » abscisses que devrait donner un produit défini dans ses
 » proportions, lorsque le dissolvant est comme ici sans pou-
 » voir. Au lieu de chercher ici empiriquement quelle peut être
 » la nature de cette courbe, nous nous mettrons en mesure de
 » la déduire en faisant connaître une relation très simple qui
 » existe entre le pouvoir rotatoire $[\omega]$ et la proportion pondé-
 » rable d'eau contenue dans la solution, proportion désignée
 » par la lettre e dans le tableau. Cette relation est très simple,
 » en effet, car, à température égale, le lieu géométrique des
 » deux éléments $[\omega]$, e , est une ligne droite; c'est-à-dire qu'on
 » a toujours pour un même rayon de réfrangibilité fixe

$$[\omega] = A + Be.$$

» A et B sont généralement des fonctions dépendantes de la
 » température des solutions et de la nature des rayons transmis.
 » Pour les expériences ci-dessus rapportées, faites à la tempé-
 » rature de 12° environ,

$$A = -1,17987, \quad B = +14,3154.$$

» En admettant comme réelle la relation linéaire trouvée ici,
 » on peut déduire les valeurs extrêmes du pouvoir rotatoire
 » correspondantes aux deux cas de e nul, auquel il n'y aurait
 » pas d'eau ajoutée à l'acide, et de $e = 1$, auquel l'acide se
 » trouverait en infiniment petite proportion dans l'eau. Pour le
 » premier, la valeur de $[\omega]$ se réduit à A, conséquemment
 » à $-1,17987$; ce qui veut dire que si l'on pouvait observer
 » l'acide seul désagrégé de sa cristallisation, à la température
 » moyenne de 12°68 où la série des expériences est faite, son
 » pouvoir rotatoire devrait se trouver négatif... L'autre limite,
 » correspondante à $e = 1$, donne $[\omega] = A + B$, soit 13,1355.
 » Telle serait donc la plus grande valeur physique possible du
 » pouvoir rotatoire de l'acide à la température assignée, puisque
 » la proportion d'eau exprimée ici par e ne peut pas excéder
 » l'unité entière; et même, la valeur $e = 1$ est une limite
 » purement mathématique.

» Ceci nous conduit directement, rigoureusement, à l'équation
 » du lieu géométrique que l'on obtiendrait si l'on construisait
 » la série des valeurs de $[\omega]$ en prenant pour abscisses le
 » rapport du poids de l'eau au poids de l'acide, construction
 » qui, d'après les principes que nous avons exposés, devrait
 » donner pour lieu une ligne droite parallèle à l'axe des abs-
 » cisses, dans le cas où la combinaison douée du pouvoir
 » rotatoire serait opérée en proportion définie dans un dissol-
 » vant sans pouvoir rotatoire propre. Car e représentant la
 » proportion pondérable de l'eau dans l'unité de poids de la
 » solution, $1 - e$ est la proportion pondérable de l'acide; de
 » sorte que le rapport de la première à la seconde est $n = \frac{e}{1-e}$,
 » d'où l'on tire $e = \frac{n}{n+1}$. Substituons donc cette expression
 » de e dans la relation linéaire trouvée plus haut entre e et $[\omega]$,
 » on obtiendra l'équation du lieu cherché, qui sera

$$[\omega] = A + \frac{Bn}{n+1}.$$

» D'où l'on voit que ce lieu est une hyperbole équilatère
 » dont les asymptotes sont parallèles aux axes de coordonnées
 » $[\omega]$ et n . Le centre est placé au point dont l'abscisse est $n = 1$
 » et l'ordonnée $[\omega] = A + B \dots$. Le sommet de l'hyperbole
 » répond à la proportion d'acide exprimée par $\frac{1}{\sqrt{B}}$, ce qui la
 » donne égale à 0,2643... A varie avec la température, tandis
 » que B reste constant pour chaque rayon. »

Pour discuter ces expériences de Biot, en admettant que le composé formé, quel qu'il soit, puisse être partiellement décomposé par dissolution, on doit examiner successivement deux hypothèses distinctes. On peut supposer d'abord, comme l'illustre physicien l'a déjà fait, que l'acide tartrique se combine avec les éléments de l'eau pour donner naissance à un hydrate. Mais ce n'est pas l'unique hypothèse possible; il en est une autre plus vraisemblable et mieux en harmonie avec la constitution de l'acide tartrique, qui s'impose à notre examen.

L'acide tartrique, ainsi qu'il est bien établi aujourd'hui, est un composé tétratatomique dont la molécule est deux fois acide et deux fois alcool secondaire; de telle sorte qu'on peut la représenter par la formule suivante, conforme à sa composition et à l'ensemble de ses propriétés chimiques



et l'on conçoit que deux molécules d'acide tartrique en présence soient susceptibles de se combiner, surtout si elles se trouvent dans un dissolvant qui favorise leur combinaison. Cette combinaison serait une sorte d'éther ou de polymère, et, dans cette hypothèse, l'acide tartrique solide pourrait représenter la combinaison non dissociée $(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6)^2$, tandis que la dissolution d'acide tartrique contiendrait à la fois le polymère $(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6)^2$ et l'acide tartrique proprement dit $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$. Enfin, la dissociation de la molécule composée augmentant avec la dilution, une dissolution infiniment étendue ne contiendrait que la molécule simple $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$.

En admettant qu'il en soit ainsi, il est clair que l'on ne peut appliquer à la discussion de ce problème et à la représentation graphique des résultats les principes énoncés par Biot. Les deux droites AB, CD n'ont rien à voir dans la question, attendu que les deux corps susceptibles de se combiner entre eux sont toujours en présence dans le rapport de leur saturation exacte.

En faisant varier le rapport $\frac{Q}{P} = n$ du poids de l'eau au poids de l'acide tartrique, tout se passe comme si l'on déterminait successivement le pouvoir rotatoire spécifique $[\omega]$ d'un poids fixe et invariable P d'acide dissous dans des quantités croissantes d'eau.

Dans ces conditions, Biot trouve que l'on a

$$[\omega] = A + B \frac{n}{n + 1},$$

A et B étant deux constantes qui, pour la lumière transmise par le verre rouge et à une température moyenne d'environ 12°7, ont respectivement pour valeur

$$A = -1,17987, \quad B = +14,3154.$$

Pour $n = 0$, la valeur $[\omega_1] = A$ représente alors le pouvoir rotatoire spécifique de la combinaison $(C^{11}O^6)^2$; pour $n = \infty$, la valeur $[\omega_2] = A + B$ représente le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique $C^{11}O^6$.

Soit P la masse du corps actif considéré, Q la masse du dissolvant, M la masse totale de la dissolution. Le corps actif dissous se dédouble, dans notre hypothèse, en un poids P' du composé $(C^{11}O^6)^2$ dont le pouvoir rotatoire spécifique est $[\omega_1] = A$, et en un poids P'' d'acide tartrique dont le pouvoir rotatoire spécifique est $[\omega_2] = A + B$.

Observée sous une épaisseur l, dans une dissolution de masse M et de densité δ , la masse P' de composé donnerait une rotation

$$(1) \quad \omega_1 = \frac{P'l\delta}{M} [\omega_1].$$

Dans les mêmes conditions, la masse P'' d'acide tartrique donnerait une rotation

$$(2) \quad \omega_2 = \frac{P''l\delta}{M} [\omega_2].$$

Le mélange, c'est-à-dire la dissolution contenant la masse P de substance active, donne une rotation ω que l'on mesure

$$(3) \quad \omega = \omega_1 + \omega_2,$$

et l'on a, en désignant par $[\omega]$ le pouvoir rotatoire spécifique apparent d'une masse P d'acide tartrique cristallisé dissous dans une masse Q d'eau pour former une dissolution de densité δ ,

$$(4) \quad \omega = \frac{Pl\delta}{M} [\omega],$$

avec

$$M = P + Q.$$

En remplaçant dans (3) ω , ω_1 , ω_2 par leurs valeurs, il vient

$$\frac{Pl\lambda}{M} [\omega] = \frac{P'l\lambda}{M} [\omega_1] + \frac{P''l\lambda}{M} [\omega_2],$$

d'où

$$[\omega] = [\omega_1] \frac{P'}{P} + [\omega_2] \frac{P''}{P},$$

qui devient, en ajoutant et retranchant $[\omega_1] \frac{P''}{P}$,

$$[\omega] = [\omega_1] + ([\omega_2] - [\omega_1]) \frac{P''}{P},$$

ou bien

$$(5) \quad [\omega] = A + B \frac{P''}{P}.$$

D'autre part, Biot a trouvé que les expériences sont fidèlement représentées par la formule

$$(6) \quad [\omega] = A + Be,$$

dans laquelle $e = \frac{Q}{P+Q}$ représente la proportion d'eau dans la dissolution. Si l'on compare les égalités (5) et (6), on en déduit immédiatement

$$(7) \quad \frac{P''}{P} = e.$$

Or, $\frac{P''}{P}$ n'est autre chose que la proportion d'acide tartrique dissociée par dissolution, et l'on peut énoncer le théorème suivant :

La proportion de composé dissocié par dissolution est égale à la proportion de dissolvant dans la liqueur examinée.

Remarque. — Le résultat qui précède peut être présenté sous une autre forme. Nous avons

$$e = \frac{Q}{P+Q},$$

d'où l'on tire

$$\frac{e}{1-e} = \frac{Q}{P}.$$

Or, $1 - e = \epsilon$, ϵ représentant, par rapport au corps actif, la *concentration* qui entre dans le calcul du pouvoir rotatoire spécifique. On a donc

$$e = \epsilon \frac{Q}{P}.$$

Portons cette valeur de e dans la formule (7), il vient

$$\epsilon \frac{Q}{P} = \frac{P'}{P},$$

d'où

$$(8) \quad P' = \epsilon Q,$$

égalité que l'on peut énoncer en langage ordinaire de la manière suivante :

Le poids de composé actif dissocié par dissolution est égal au produit du poids du dissolvant par la concentration ϵ de la dissolution.

Dans l'hypothèse que nous venons d'examiner, on voit que les phénomènes observés s'expliquent facilement et qu'ils sont soumis à des lois simples.

En 1842, M. Jamin a essayé d'expliquer la singularité des faits présentés par l'acide tartrique à l'aide d'une hypothèse qui offre avec celle que je propose une grande analogie, mais aussi des différences essentielles.

« Admettons, dit M. Jamin ⁽¹⁾, que l'acide tartrique se » sépare dans l'eau en deux composés chimiquement définis, » mais dont les proportions sont ϵ et ϵ' , et les pouvoirs rota- » toires K et K' . Alors la formule établie pour les rotations de » deux milieux actifs mêlés donne

$$A + A' = l\delta (K\epsilon + K'\epsilon');$$

» donc, le pouvoir rotatoire moléculaire K , du mélange serait

$$K_1 = K\epsilon + K'\epsilon'.$$

(1) Jamin et Bouty, *Traité de physique*, 3^e édition, t. III, p. 452 et 453.

» Si l'on suppose que ε croisse et que ε' décroisse proportionnellement à la quantité d'eau e , et que l'on pose $\varepsilon = 1 + me$,
 » $\varepsilon' = 1 - ne$, on aura

$$K_1 = K(1 + me) + K'(1 - ne) = K + K' + (Km - K'n)e;$$

» les irrégularités de la dispersion pourraient provenir de ce
 » que K et K' seraient positifs pour les couleurs peu réfrangibles
 » et négatifs pour les autres. »

Si nous rapprochons la formule précédente de la formule qui, d'après Biot, représente les différentes valeurs de K_1 quand la proportion d'eau varie, $K_1 = A + Be$, il s'ensuit que, d'après Jamin, pour $e = 0$ on aurait $K_1 = K + K'$. C'est-à-dire que le pouvoir rotatoire, dans ce cas limite, serait égal à la somme des pouvoirs rotatoires spécifiques des deux composés suivant lesquels se dédoublerait l'acide tartrique dissous. Ainsi, à l'état solide, l'acide tartrique serait un mélange de deux composés distincts.

Dans ce cas limite où $e = 0$, on a, d'après Jamin,

$$\varepsilon = \varepsilon',$$

et le mélange contiendrait des masses égales des deux composés.

Pour $e = 1$, au contraire, il vient

$$K_1 = K(1 + m) + K'(1 - n),$$

et la dissolution, à cette limite, contiendrait un mélange de deux composés dans un rapport égal à

$$\frac{1 + m}{1 - n}.$$

Cette hypothèse paraît moins simple que celle que je propose et moins nette dans ses conséquences.

Examinons maintenant, en y joignant l'idée d'une dissociation, l'hypothèse de Biot. Admettons avec lui que l'acide tartrique dissous dans l'eau se combine avec une certaine

quantité de dissolvant, pour former l'hydrate $C^4H^6O^6 + nHO$; mais supposons de plus que ce composé soit partiellement dissocié dans la dissolution. La formule $[\omega] = A + Be$, qui résume les expériences, nous montre que si la concentration ϵ de la dissolution était égale à 1; si l'acide était examiné seul, en l'absence du dissolvant, et, par suite, s'il ne contractait aucune combinaison avec l'eau, son pouvoir rotatoire, désigné comme précédemment par $[\omega_1]$, serait, dans cette nouvelle hypothèse, égal à A. Dans notre première hypothèse on avait $[\omega_1] = A + B$.

Considérons les dissolutions dans lesquelles ϵ décroît et tend vers zéro, tandis que e augmente progressivement et croît vers l'unité. A mesure que e croît, $[\omega]$ croît, ce qui prouve que le pouvoir rotatoire moléculaire du composé formé, quel qu'il soit, est supérieur à celui de l'acide tartrique. Pour une extrême dilution, le pouvoir rotatoire spécifique tend vers une valeur $[\omega_3]$ donnée par la formule

$$[\omega_3] = A + B.$$

Cette valeur représente, dans l'hypothèse actuelle, le pouvoir rotatoire de l'hydrate d'acide tartrique $C^4H^6O^6 + nHO$ non dissocié. En effet, puisque, dans l'hypothèse de Biot, l'affinité de l'acide tartrique pour l'eau est capable de déterminer la formation d'un hydrate, il faut admettre que, si une seule molécule d'acide était placée dans une certaine masse d'eau, elle se combinerait à n molécules d'eau pour former une molécule de l'hydrate considéré. De même, si un certain nombre de molécules d'acide tartrique sont placées dans une masse d'eau très grande et suffisante pour que la distance qui sépare les molécules les unes des autres soit telle que chacune de ces molécules puisse être considérée comme isolée dans la masse fluide, chacune d'elles se combinera à n molécules d'eau; on aura, dans ce cas de dilution extrême, le composé $C^4H^6O^6 + nHO$ dissous et non dissocié. Ainsi, le composé considéré éprouverait une dissociation d'autant moindre que la proportion de

l'un des éléments combinés, l'eau, serait plus grande. Ceci est conforme, ainsi que je l'ai fait ressortir déjà, aux faits les mieux observés dans la combinaison de deux corps.

Soit donc $[\omega_2]$ le pouvoir rotatoire spécifique de l'acide tartrique $C^4H^4O^6$, $[\omega_3]$ celui de l'acide tartrique dans l'hydrate $C^4H^4O^6 + nHO$. La dissolution examinée renferme, pour une masse totale M , une masse P d'acide tartrique et une masse d'eau $Q = M - P$. La masse P d'acide se divise en deux parties : l'une, P' , libre, dissociée en quelque sorte de l'hydrate, et l'autre, P'' , combinée avec l'eau pour former l'hydrate ci-dessus.

On aura, en appelant ω la rotation observée, ω_2 la rotation qui serait produite par l'acide tartrique libre s'il était seul, ω_1 la rotation qui serait produite par l'acide tartrique hydraté s'il était seul dans la dissolution,

$$(9) \quad \omega = \frac{P l \delta}{M} [\omega_2], \quad \omega_1 = \frac{P' l \delta}{M} [\omega_2], \quad \omega_3 = \frac{P' l \delta}{M} [\omega_3],$$

avec

$$\omega = \omega_1 + \omega_3,$$

d'où l'on tire, par un calcul analogue à celui que nous avons développé plus haut,

$$[\omega] = \frac{P'}{P} [\omega_1] + \frac{P'}{P} [\omega_3],$$

$$[\omega] = [\omega_1] + ([\omega_3] - [\omega_1]) \frac{P'}{P},$$

$$(10) \quad [\omega] = A + B \frac{P'}{P},$$

et comme l'expérience montre que l'on a

$$[\omega] = A + Be,$$

il en résulte la relation

$$(11) \quad e = \frac{P'}{P},$$

d'où le théorème suivant :

La proportion d'acide tartrique qui se combine dans un

rapport fixe avec n molécules d'eau, à l'état d'hydrate non dissocié, est égale à la proportion d'eau dans la dissolution.

Si l'on voulait admettre, au contraire, qu'à partir d'une certaine limite, lorsque la dilution augmente, la dissociation partielle de l'hydrate formé cesse de diminuer pour rester stationnaire ou pour augmenter, l'expérience devrait indiquer, dans le premier cas, que $[\omega]$ reste constant; dans le second, que $[\omega]$ diminue à partir de cette limite. Puisque cela n'a pas lieu, cette supposition est inexacte.

Jusqu'ici les deux hypothèses — celle de Biot, qui admet la combinaison de l'acide tartrique avec l'eau, et celle que je propose, dans laquelle l'acide tartrique se combinerait avec lui-même — permettent de représenter également bien les phénomènes expérimentaux, si l'on admet que le composé formé, quel qu'il soit, est partiellement dissocié dans la dissolution.

Entre ces deux hypothèses, essayons de choisir. Nous devons pour cela avoir recours à l'étude d'une seconde propriété moléculaire des dissolutions.

Il est un phénomène intimement lié, comme le pouvoir rotatoire moléculaire, à la constitution de la dissolution, au nombre et au volume des molécules qu'elle contient. Ce phénomène est la pression osmotique.

On sait, depuis les travaux de J.-H. Van't Hoff, que la formule des gaz

$$p = \frac{RT}{v},$$

dans laquelle p représente la pression évaluée en grammes par centimètre carré, v le volume exprimé en centimètres cubes d'un poids de matière gazeuse occupant le même volume que H^2 (deux équivalents d'hydrogène), T la température absolue et R une constante égale à 84700, peut s'appliquer aux dissolutions salines. Mais alors p représente la pression osmotique π , v le volume qu'occupe la *molécule-gramme* pour la concentration de la dissolution examinée, R et T ayant les

mêmes significations que précédemment. On peut ainsi calculer, à une température donnée t du thermomètre centigrade, la pression osmotique π d'une dissolution saline dont on connaît la composition par la formule

$$\pi = \frac{84700 (273 + t)}{v}.$$

Calculons quelle doit être, dans les différentes hypothèses que l'on peut faire sur sa constitution, la pression osmotique d'une dissolution d'acide tartrique dans l'eau distillée à la température t , la dissolution étant de densité δ et de concentration ϵ . La *molécule-gramme* d'acide tartrique $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ pèse 150 grammes.

1° Supposons l'acide tartrique simplement dissous dans l'eau. Le poids ϵ d'acide $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ occupe un volume égal à $\frac{1}{\delta}$; donc la molécule-gramme occupera un volume

$$v = \frac{150}{\delta \epsilon},$$

et l'on aura à l' pour la pression osmotique

$$\pi_1 = 84700 (273 + t) \frac{\delta}{150} \epsilon.$$

2° Supposons, comme je l'ai fait, que la masse ϵ d'acide tartrique cristallisé mis en dissolution dans l'eau se dédouble en une masse p du composé $(\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6)'$ et une masse p' d'acide tartrique proprement dit $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$. Le volume v_p de la molécule-gramme du premier composé dans la dissolution considérée de concentration ϵ sera donné par

$$v_p = \frac{300}{p \delta},$$

tandis que l'on aura pour l'acide tartrique simple

$$v_p' = \frac{150}{p' \delta},$$

d'où l'on déduit pour la pression osmotique la valeur

$$\pi_2 = 84700 (273 + t) \left[\frac{1}{v_p} + \frac{1}{v_p'} \right].$$

Nous avons, d'autre part, entre p et p' , les relations suivantes :

$$p + p' = \varepsilon,$$

et d'après un théorème démontré plus haut pour la constitution particulière de la liqueur considérée,

$$\frac{p'}{\varepsilon} = 1 - \varepsilon;$$

de ces deux relations on tire

$$\begin{aligned} p' &= \varepsilon(1 - \varepsilon), \\ p &= \varepsilon^2, \end{aligned}$$

et la formule permettant de calculer la pression osmotique d'après les données du problème devient, en remplaçant $\frac{1}{v}$ et $\frac{1}{v'}$ par leurs valeurs,

$$\pi_2 = 84700 (273 + t) \frac{\partial}{150} \left[\varepsilon - \frac{\varepsilon^2}{2} \right].$$

3° Examinons maintenant l'hypothèse de Biot, d'après laquelle l'acide tartrique se combinerait avec l'eau qui le dissout. Ce cas doit être lui-même subdivisé en deux.

(A) — Admettons d'abord avec Biot que chaque dissolution correspond à une modification incomplète de toutes les molécules du liquide, ou, en d'autres termes, que « *l'acide, en quelque faible proportion qu'il soit, impressionne toute la masse d'eau mise en présence* ». Nous allons voir que, dans ce cas, la pression osmotique π_2 doit être égale à la valeur π_1 déjà calculée.

La masse ε d'acide impressionne une masse e d'eau; le tout occupe le volume $\frac{1}{\delta}$. Une masse de ce composé particulier égale à un occupera le volume $\frac{1}{(\varepsilon + e)\delta}$. Quant à la molécule complète, qui contient 150 grammes d'acide tartrique cristallisé, elle pèse, avec l'eau qu'elle contient, $\frac{\varepsilon + e}{\varepsilon} \times 150$, et elle occupe par suite le volume v donné par la formule

$$v = \frac{1}{(\varepsilon + e)\delta} \times \frac{\varepsilon + e}{\varepsilon} \times 150 = \frac{150}{\varepsilon\delta},$$

d'où

$$\pi_3^A = 84700 (273 + t) \frac{\varepsilon}{150} = \pi_1.$$

(B) — Nous pouvons admettre, hypothèse qui paraît plus vraisemblable *a priori*, que l'acide tartrique forme avec l'eau un hydrate $C^H^O^s + nH^2O$ partiellement dissocié en dissolution, de telle sorte qu'il existe dans la liqueur examinée et contenant une masse ε d'acide tartrique dissous, une masse p d'acide tartrique $C^H^O^s$ dont la molécule-gramme pèse 150 grammes, et une masse p' d'hydrate $C^H^O^s + nH^2O$ dont la molécule pèse $(150 + n \times 18)$ grammes.

Le volume occupé par p étant $\frac{1}{\varepsilon}$, le volume v_p , occupé par la molécule-gramme d'acide tartrique pour une liqueur de concentration ε , sera

$$v_p = \frac{150}{p\varepsilon}.$$

Le volume occupé par la masse $p' + e'$ d'hydrate d'acide tartrique, qui contient p' d'acide anhydre, étant également $\frac{1}{\varepsilon}$, le volume $v_{p'}$, occupé par la molécule-gramme de cet hydrate qui pèse $(150 + 18n)$, sera

$$v_{p'} = \frac{150 + 18n}{(p' + e')\varepsilon}.$$

Or, comme l'on a

$$e' = \frac{18n}{150} p',$$

il vient, en substituant,

$$v_{p'} = \frac{150}{p'\varepsilon}.$$

La pression osmotique d'une pareille dissolution sera

$$\pi_3^B = 84700 (273 + t) \left[\frac{1}{v_p} + \frac{1}{v_{p'}} \right];$$

remplaçant v_p et $v_{p'}$ par leurs valeurs, et remarquant que l'on a $p + p' = \varepsilon$, il vient

$$\pi_3^B = 84700 (273 + t) \frac{\varepsilon}{150} = \pi_1.$$

En résumé, si la dissolution d'acide tartrique contient le

corps $C^4H^6O^6$ simplement dissous (hypothèse à rejeter à cause de la variation de $[\omega]$), ou bien combiné partiellement *en proportions définies* avec une certaine quantité d'eau, ou encore combiné en totalité, mais *en proportion indéfinie*, avec toute l'eau de la dissolution, la pression osmotique de cette dissolution prendra la valeur

$$\pi_1 = 84700 (273 + t) \frac{\partial}{\partial 150} \epsilon.$$

C'est le cas de l'hypothèse de Biot.

Mais si, comme je l'ai supposé, la dissolution d'acide tartrique contient les deux corps $(C^4H^6O^6)_2$ et $C^4H^6O^6$, la pression osmotique prendra la valeur différente

$$\pi_2 = 84700 (273 + t) \frac{\partial}{\partial 150} \left[\epsilon - \frac{\epsilon^2}{2} \right],$$

et l'on aura évidemment

$$\pi_2 < \pi_1.$$

D'après les considérations qui précèdent, on voit que l'étude de la pression osmotique pourra donner, sur l'état de dissociation ou de polymérisation des composés dissous, des indications tout à fait analogues à celles que fournit la mesure des densités de vapeur pour les composés volatils.

Il serait difficile de mesurer directement, par la méthode de Pfeffer, la pression osmotique d'une dissolution d'acide tartrique, mais il est beaucoup plus facile de comparer une semblable dissolution à une liqueur titrée de sucre dans l'eau distillée. L'une des liqueurs à comparer étant mise dans un osmomètre, et l'autre dans un vase où plonge l'osmomètre, le sens du mouvement du liquide dans la tige de l'osmomètre doit faire connaître quelle est la liqueur dont la pression osmotique l'emporte. Si le niveau du liquide reste absolument invariable dans la tige de l'osmomètre, on peut conclure que les deux liqueurs sont *isotoniques*.

J'ai préparé une dissolution (D) d'acide tartrique contenant par *kilogramme* 49[·]47 d'acide pur et ayant pour densité $\epsilon = 1,02241$. Si l'acide est simplement dissous ou combiné à

l'état d'hydrate avec une certaine quantité d'eau, la pression osmotique de cette dissolution doit être

$$\pi_1 = RT \frac{\delta}{150} \epsilon = RT \times 0,00033719,$$

et la dissolution acide doit être isotonique avec une liqueur titrée de sucre contenant 115^{gr}32 de sucre pur *par litre*. Soit (A) cette dissolution.

Dans le cas où l'acide tartrique formerait en dissolution dans l'eau un polymère (C⁴H⁶O⁶)² partiellement dissocié, la pression osmotique de la dissolution (D) devrait être

$$\pi_2 = RT \frac{\delta}{150} \left(\epsilon - \frac{\epsilon^2}{2} \right) = RT \times 0,00032887,$$

et dans ce cas la dissolution devrait être isotonique avec une liqueur sucrée contenant, *par litre*, 112^{gr}47 de sucre. Soit (B) cette deuxième dissolution de sucre.

Outre ces dissolutions (A) et (B), j'en ai préparé une troisième (C) qui contenait 109^{gr}55 de sucre pur par litre, et dont la pression osmotique était par suite inférieure à π_2 . — Il est bon de remarquer que ces diverses pressions diffèrent très notablement. La différence $\pi_1 - \pi_2$ est mesurée par une colonne de liqueur ayant près de *deux mètres* de haut.

La comparaison de la liqueur acide (D) aux trois liqueurs sucrées (A), (B), (C) a montré :

1^o *Que la pression osmotique de (D) est inférieure à celle de (A) et supérieure à celle de (C) ;*

2^o *Que les liqueurs (D) et (B) sont isotoniques.*

Conclusion. — L'acide tartrique en dissolution dans l'eau existe à l'état de polymère (C⁴H⁶O⁶)² partiellement dissocié suivant la loi que nous indique la discussion des expériences de Biot. On va voir que cette conclusion est d'accord avec un grand nombre de faits déjà connus.

1^o Ch. Ludeking a été conduit par une série de mesures calorimétriques à conclure que les acides de la série grasse en dissolution dans l'eau se polymérisent et forment des

molécules complexes m ($C^mH^{2m}O^2$) qui se dissocient progressivement sous l'influence de l'eau ⁽¹⁾. La molécule d'acide tartrique, dont les fonctions sont plus complexes, doit se polymériser avec plus de facilité encore.

2° L'acide tartrique gauche se combine à l'acide tartrique droit avec dégagement de chaleur, mais en dissolution cette combinaison se dissocie, ainsi que l'ont prouvé les expériences calorimétriques de M. Berthelot et de récentes mesures de conductibilité électrique effectuées par M. D. Berthelot ⁽²⁾. Notre hypothèse revient à admettre que l'acide droit se combine à lui-même pour former un polymère qui serait partiellement dissocié en dissolution.

3° M. Raoult, dans une série d'expériences mémorables ⁽³⁾, a montré que les acides sulfurique, azotique, etc., les sels alcalins et un très grand nombre de corps mis en dissolution dans l'eau produisaient un abaissement moléculaire du point de congélation voisin de 37°. *L'acide tartrique produit un abaissement moléculaire égal à 18°5, soit $\frac{27}{2}$* . Si l'on admet que l'acide tartrique puisse se polymériser dans la dissolution, et que la *molécule physique* de cet acide soit formée par le groupement de deux *molécules chimiques*, on retrouve le nombre 37 pour l'abaissement moléculaire du point de congélation.

4° M. Al. Moulin a publié récemment ⁽⁴⁾ la relation suivante entre le poids atomique et la densité d'une substance à l'état liquide : « Le produit du poids atomique d'une substance liquide » par sa densité est la somme des produits correspondants de » ses éléments. »

$$PD = \sum p d.$$

En suivant les indications données par M. Moulin dans les tableaux de son mémoire, nous avons été conduit à prendre

$$\sum p d = 132,$$

⁽¹⁾ Wiedemann's *Annalen*, t. XXVII, p. 72-90.

⁽²⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, 1891.

⁽³⁾ *Annales de chimie et de physique*, 1885.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, p. 1209.

et comme $P = 150$, il vient pour la densité théorique de l'acide à l'état liquide

$$D = \frac{132}{150} = 0,88.$$

Or, Biot a calculé directement la densité de l'acide tartrique liquide d'après les nombreuses densités de ses dissolutions mesurées à 7°, et il a trouvé ⁽¹⁾

$$D' = 1,68.$$

La densité mesurée D' est le double de la densité théorique D , ce qui peut s'expliquer encore en admettant que la molécule physique est double et formée de deux molécules chimiques condensées.

Je me suis étendu un peu longuement sur la discussion du mémoire de Biot relatif aux dissolutions d'acide tartrique dans l'eau distillée, à cause de l'importance de ce travail dans l'histoire de la polarisation rotatoire. Je serai plus bref dans ce qui va suivre.

Après avoir étudié les dissolutions d'acide tartrique dans l'eau distillée, Biot examina les dissolutions de l'acide tartrique dans l'eau en présence de la potasse ou de la soude ⁽²⁾. Tandis qu'il avait multiplié les mesures quand il s'agissait de la dissolution de l'acide tartrique dans l'eau ou dans l'alcool, il en fit seulement un petit nombre pour les dissolutions d'une même série dans ce nouveau travail. Persuadé sans doute que les phénomènes devaient être analogues dans les deux cas, il ne détermina dans chaque série d'expériences les valeurs de $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$ que pour cinq ou six liqueurs au plus; et, comme les nombres obtenus variaient régulièrement, il conclut que, cette fois encore, il se produisait dans la dissolution des combinaisons en proportions continûment variables.

Pour me permettre de vérifier mes conjectures à ce sujet,

⁽¹⁾ *Mémoires de l'Institut de France*, t. XV.

⁽²⁾ *Mémoires de l'Institut de France*, t. XVI.

les résultats de Biot n'étaient pas suffisamment nombreux, et je me suis proposé de les compléter. Cette étude était particulièrement intéressante, car je pouvais soupçonner d'avance la position d'au moins deux points anguleux. Comme l'acide tartrique forme avec la potasse et la soude : 1° un bitartrate; 2° un tartrate neutre, on prévoit, en effet, que les dissolutions qui, pour un poids invariable (150 gr. = 1 équivalent) d'acide tartrique, contiendront des poids de soude graduellement croissants à partir de zéro, présenteront des points anguleux correspondant : 1° à un équivalent; 2° à deux équivalents de soude.

Les dissolutions que j'ai préparées contenaient toutes, pour une masse $M = 4,000$ gr., un équivalent, c'est-à-dire 150 gr. d'acide tartrique et des poids de soude variant de 0 à $\frac{3}{2}$ d'équivalent. Ces dissolutions ont été examinées à la température de 14° dans un tube ayant une longueur de 50 centimètres, et elles m'ont fourni les résultats inscrits dans le tableau suivant ⁽¹⁾ :

TABLEAU XVIII. — Dissolutions contenant un équivalent d'acide tartrique et des masses variables de soude.

Quantité de soude	Rotation ω_D	Densité δ	$[\omega] = \frac{M \omega}{P l \delta}$	Quantité de soude	Rotation ω_D	Densité δ	$[\omega] = \frac{M \omega}{P l \delta}$
0	+ 2°38'	1,0172	13,66	$\frac{1}{8}$ d'éq.	+ 7°43'	1,0361	30,69
$\frac{1}{8}$ d'éq.	3°4'	1,0189	16,05	$\frac{1}{4}$ »	7°42'	1,0380	30,56
»	»	»	»	$\frac{1}{2}$ »	7°42'	1,0406	30,46
$\frac{3}{8}$ »	4°4'	1,0221	21,22	$\frac{3}{4}$ »	7°41'	1,0428	30,30
$\frac{4}{8}$ »	4°37'	1,0237	24,02	$\frac{1}{2} = 3$ éq.	7°42'	1,0450	30,30
$\frac{5}{8} = 1$	5°12'	1,0254	27,05	$\frac{1}{2}$ »	7°44'	1,0472	30,38
$\frac{6}{8}$ »	5°41'	1,0271	29,51	»	»	»	»
$\frac{7}{8}$ »	6°9'	1,0288	31,88	$\frac{1}{2}$ »	7°41'	1,0516	30,97
$\frac{8}{8}$ »	6°37'	1,0305	34,24	»	»	»	»
$\frac{9}{8}$ »	7°4'	1,0322	36,51	$\frac{1}{2} = 4$ éq.	7°41'	1,0559	30,81
$\frac{10}{8} = 2$ éq.	7°30'	1,0339	39,30	»	»	»	»
$\frac{11}{8}$ »	7°40'	1,0350	39,51	$\frac{1}{2}$ »	7°42'	1,0599	30,75

(1) Comptes rendus de l'Académie des Sciences, t. CXXI.

Sur la représentation graphique de ces résultats, on peut faire les remarques suivantes :

1° Pour des poids de soude variant de 0 à 1 équivalent, $[\omega]$ est représenté par un arc de courbe s'écartant peu d'une droite; cette courbe tourne sa convexité vers l'axe des x sur lequel sont portés en abscisses les poids de soude.

2° Pour des quantités de soude comprises entre 1 et 2 équivalents, $[\omega]$ est représenté par une droite. Cette droite coupe le premier arc de courbe sous un angle très ouvert; cependant, afin de faire disparaître cet angle, il faudrait admettre, pour la valeur de $[\omega]$ qui correspond au sommet, une erreur de $\frac{3.2}{100}$ qui n'a pu être commise. Ce point anguleux indique la formation du bitartrate de soude.

3° De deux équivalents à trois équivalents de soude, l'allure de la courbe est toute différente. Le nouvel arc coupe nettement le précédent, ainsi que le faisait prévoir la théorie, au point qui correspond à la formation du tartrate neutre. De plus, cet arc montre que $[\omega]$ atteint une valeur minimum pour $\frac{1}{2}$ d'équivalent de soude environ, puis $[\omega]$ décroît lentement.

4° Enfin, pour trois équivalents de soude, on trouve un nouveau point anguleux, ce qui indiquerait la combinaison d'un troisième équivalent de soude avec un équivalent d'acide tartrique. A partir de là, après avoir augmenté de nouveau légèrement, $[\omega]$ décroît lentement et paraît tendre vers une valeur-limite, au moins dans les conditions de dilution et de température où je me suis placé.

L'existence de cette troisième combinaison pouvait être prévue. En effet, M. Berthelot a trouvé que l'addition à l'acide tartrique dissous d'un troisième équivalent de soude dégageait 0^m,3. On pouvait admettre qu'il se formait ainsi un véritable alcoolate, la soude s'unissant à un groupe alcool de l'acide tartrique. Il résulte de mes observations que ce composé serait partiellement dissocié en dissolution.

Si l'on objectait que les points singuliers indiqués sont très

peu marqués dans les dissolutions ci-dessus examinées, nous pourrions répondre que : l'état de dilution $M=4,000$ gr. de nos liqueurs est peu favorable pour les faire ressortir; que les expériences ont été effectuées avec un soin extrême, et qu'il serait singulier qu'une erreur se fût produite juste au point où la théorie faisait prévoir un point anguleux; enfin, que parmi les mesures multiples de ω , d'ailleurs concordantes à une minute près, nous avons adopté pour nos calculs celles qui faisaient ressortir le moins le fait que nous voulions démontrer.

Ainsi le deuxième exemple de Biot, comme le premier, confirme la théorie.

II

Dans une série de travaux publiés soit dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, soit dans le *Journal de physique*, M. Gernez, étudiant la rotation que font éprouver au plan de polarisation de la lumière des liqueurs titrées contenant, *sous le même volume*, un poids fixe de corps actif et des poids variables de corps inactif, conclut de cet examen à la formation dans la liqueur de composés définis. Pour établir la constitution de ces composés, M. Gernez admet :

1° Que les dissolutions qui présentent un *maximum* ou un *minimum* de la rotation observée contiennent les deux substances exactement dans la proportion où elles donnent un composé défini;

2° Que les liqueurs dont les rotations augmentent de quantités égales pour des poids égaux de sel ajouté renferment un composé dont la formule correspond à la composition de la dernière liqueur examinée pour laquelle la proportionnalité se maintient.

Sans contester d'une manière absolue l'exactitude des résultats fournis par l'application de ces principes à quelques-uns des cas particuliers si bien étudiés par M. Gernez, j'ai été amené, ainsi que je l'ai exposé dans le chapitre précédent, à formuler une autre règle pour déterminer la constitution de semblables

liqueurs actives sur la lumière polarisée. Rappelons ces règles, en examinant si elles conviennent à la discussion des nombres de M. Gernez, qui a mesuré simplement la rotation ω , pour des liqueurs titrées dans une même série, non pas sous une *masse* identique M, mais sous un même *volume* V.

Désignons par P la masse invariable de corps actif et par Q la masse invariable de corps inactif contenus dans la masse M de la dissolution dont la densité est δ . Soit l la longueur de la colonne liquide examinée au polarimètre, et ω la rotation observée, n le rapport invariable suivant lequel les deux corps dissous se combinent pour former un composé défini, $[a]$ le pouvoir rotatoire spécifique du corps actif, $[x]$ le pouvoir rotatoire spécifique de la combinaison. Nous avons établi l'équation suivante :

$$\frac{M\omega}{Pl\delta} = [a] + \frac{[x](n+1) - [a]}{n} \times \frac{Q}{P}.$$

Dans toutes les expériences de M. Gernez, on a pour les liqueurs examinées

$$\frac{M}{\delta} = V = C^{te},$$

et comme P est invariable par hypothèse, ainsi que $[a]$ et $[x]$, d'après la *loi de Biot*, l'équation prend la forme

$$A\omega = B + C \times \frac{Q}{P},$$

A, B, C étant des constantes. La discussion de cette équation peut être résumée comme il suit :

1° Tant que l'on a $\frac{Q}{P} \leq n$, c'est-à-dire tant que la masse Q de sel inactif est insuffisante pour saturer la masse invariable P de corps actif dissous, la variation de ω est proportionnelle à la variation de Q. Si l'on porte en abscisses les différentes valeurs de Q, en ordonnées les différentes valeurs de ω correspondantes, le lieu de ω sera une ligne droite inclinée sur les deux axes de coordonnées.

2° Dès que l'on a $\frac{Q}{P} \geq n$, s'il ne se forme pas de nouveau composé dans la dissolution, la masse Q de matière inactive

se subdivise en deux parties : une partie $Q_1 = nP$, qui sature P , et une partie $Q_2 = Q - Q_1$, qui reste inerte dans la dissolution, de telle sorte qu'à partir du moment où le poids de matière inactive dépasse la valeur nP , la rotation ω reste invariable et peut être représentée par une droite parallèle à l'axe des abscisses.

3° Si, pour des valeurs de Q telles que $\frac{Q}{P} > n$, il peut se former dans la dissolution un nouveau composé dont le pouvoir rotatoire est $[\beta]$, composé caractérisé par la nouvelle valeur n' du rapport entre la masse du corps actif et celle du corps inactif, la rotation ω sera représentée par une nouvelle droite dont l'équation est analogue à celle de la première, droite inclinée comme la première sur les deux axes de coordonnées.

4° L'abscisse du point d'intersection de deux droites consécutives détermine $n = \frac{Q}{P}$, rapport suivant lequel se combinent les deux corps dissous pour donner un composé défini.

Mais, dans la pratique, lorsque l'on étudie au polarimètre de semblables dissolutions, on obtient pour représenter la variation de ω , à mesure que l'on fait varier dans la liqueur la masse Q du corps inactif, non plus des lignes droites, mais des courbes. Nous avons expliqué cet écart entre la théorie et l'expérience en admettant que le composé formé est partiellement dissocié dans la dissolution. La dissociation transforme chaque droite en un arc de courbe s'écartant d'autant moins de la droite correspondante que le phénomène de dissociation est moins prononcé. Au point d'intersection de deux droites consécutives correspond un point d'intersection de deux arcs de courbe, et ces deux points ont même abscisse. Ainsi la composition des composés définis susceptibles de se former en dissolution est fixée par la valeur des abscisses des points anguleux.

Si le point anguleux formé par l'intersection de deux arcs de courbe possède une ordonnée *maximum* ou *minimum*, on retrouve les composés signalés par M. Gernez. *C'est là un cas*

particulier. En général, la discussion des expériences effectuées par notre méthode pourra conduire à des résultats différents de ceux que donne M. Gernez.

Il reste à expliquer l'existence et la signification des minima ou des maxima que l'on peut observer dans le voisinage des points anguleux.

L'existence du point anguleux B_1 (fig. 7), d'abscisse Q , nous indique qu'il se forme dans la dissolution un composé défini qui, pour une masse fixe P de corps actif exige une masse Q

de corps inactif. Si l'arc de courbe AB_1 , qui représente la variation de ω dans l'intervalle où ce composé doit se former, possède des ordonnées rapidement décroissantes (tel est le cas dans un certain nombre de dissolutions examinées par M. Gernez), nous devons en conclure que le pouvoir rotatoire spécifique $[\omega_1]$ de ce composé est de beaucoup inférieur à celui du corps actif.

— Lorsque l'arc de courbe CD ,

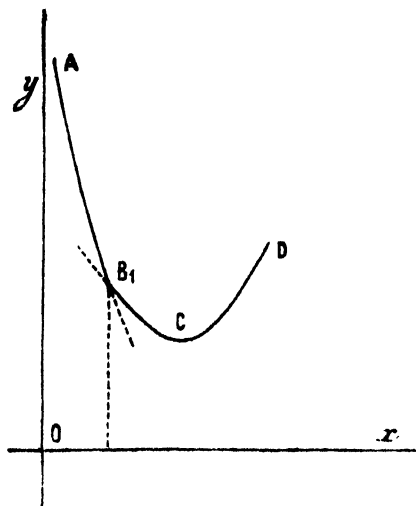


Fig. 7.

qui vient à la suite, présente bientôt des ordonnées rapidement croissantes, cela nous démontre que le composé suivant, qui se forme dans la dissolution pour des additions croissantes de corps inactif, possède un pouvoir rotatoire spécifique $[\omega_2]$ bien plus grand que le premier composé.

Si, dès que l'on dépasse Q_1 , le deuxième composé se produisait seul dans la dissolution, l'arc de courbe ascendant prendrait naissance au point B. Mais, à cause du phénomène de dissociation, quand la dissolution contient une masse Q_1 de corps inactif, une partie du corps actif reste libre; aussi, en ajoutant une nouvelle quantité de corps inactif, il se forme, d'une part, une nouvelle quantité du premier composé considéré, — ce qui tend à prolonger l'arc AB_1 , — et, d'autre part, à cause de

l'excès du corps inactif, le second composé commence à prendre naissance, ce qui tend à relever la courbe. On obtient ainsi l'arc B_1C descendant moins rapidement que AB . D'ailleurs, l'action du deuxième composé devient rapidement prépondérante; il se forme en quantité de plus en plus grande, tandis que le premier est produit en quantité décroissante d'abord et bientôt nulle. C'est pourquoi l'arc de courbe se relève en CD .

Un raisonnement analogue peut être répété pour le deuxième point anguleux et le maximum qui le suit, lorsque la courbe présente de semblables particularités.

Il est certain que pour des dissolutions où prennent nais-

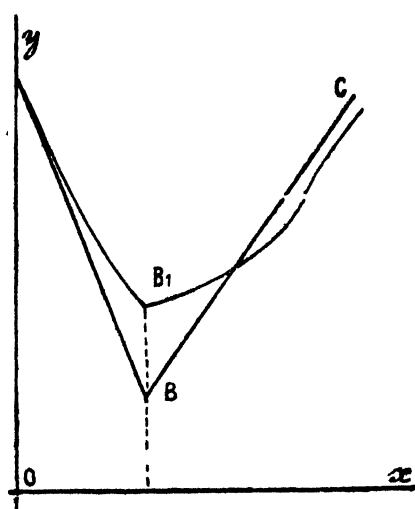


Fig. 8.

sance, comme dans celles que M. Gernez étudie, des corps dont les pouvoirs rotatoires spécifiques sont de signes contraires ou très différents, le point anguleux B_1 (fig. 8) de la courbe des ω , correspondant au point d'intersection B des deux droites théoriques AB, BC , sera généralement (surtout si les liqueurs sont concentrées) une valeur *minimum* ou *maximum* de ω . Mais, si entre deux composés pour lesquels

la rotation théorique ω serait représentée par les droites AB, CD , il se forme un ou plusieurs composés donnant des droites telles que BC , dans ce cas (fig. 9), il pourra arriver que le minimum de la courbe déterminée expérimentalement d'après les valeurs mesurées de ω ne corresponde à aucun des points B ou C . Alors notre méthode donnera des résultats plus nets, plus complets, plus exacts.

Remarque importante. — La courbe représentant les valeurs expérimentales de ω a des ordonnées plus grandes que celles de la droite correspondante quand les ordonnées de

celle-ci décroissent à mesure que l'abscisse croît, et c'est l'inverse qui a lieu quand les ordonnées de la droite croissent avec l'abscisse. Il en résulte que le premier arc AB, n'aura pas de point d'inflexion (fig. 8), mais que les autres arcs en présenteront généralement. C'est même là un indice que la dissolution est le siège de réactions nouvelles à mesure que la masse de corps inactif dépasse celle qui donne le premier point anguleux.

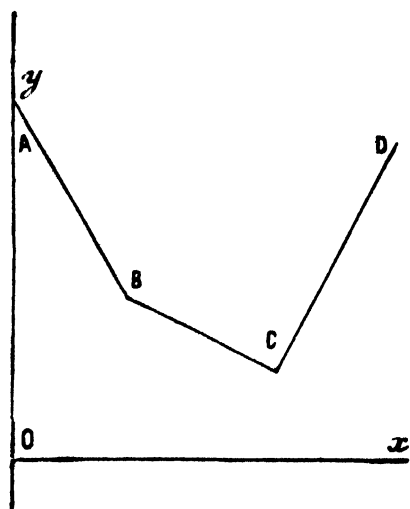


Fig. 9.

Nous allons faire une application des raisonnements qui précèdent en discutant les résultats fournis par les expériences de M. Gernez relatives aux dissolutions d'acide malique additionnées de phosphomolybdates de soude, d'ammoniaque ou de potasse (1). Une partie des nombres qui résument ces mesures sont contenus dans le tableau suivant :

TABLEAU XIX. — Liqueurs renfermant un équivalent d'acide malique et des masses variables de phosphomolybdates.

Fractions d'équivalent de sel en $\frac{1}{4}$ d'équivalent	Phosphomolybdate de soude ω	Phosphomolybdate d'ammoniaque ω	Phosphomolybdate de potasse ω
10	— 6°29'	— 6°32'	— 6°21'
11	— 6°38'	— 6°36'	— 6°25'
12 = $\frac{1}{4}$ d'éq.	— 6°39'	— 6°38'	— 6°28'
13	— 6°37'	— 6°38'	— 6°31'
14	— 6°36'	— 6°38'	— 6°34'
16	— 6°35'	— 6°38'	— 6°39'
18	— 6°25'	— 6°35'	— 6°42'
20	— 6°15'	— 6°35'	— 6°45'
22	— 6°2'	— 6°32'	— 6°47'
24 = $\frac{1}{2}$ d'éq.	— 5°55'	— 6°24'	— 6°50'
26	— 5°47'	— 6°12'	— 6°48'

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXII, 1891.

Si, d'après ces nombres, on trace les trois courbes correspondant aux expériences effectuées avec les trois sels différents (planche IV), on constate que ces courbes présentent un minimum situé, suivant le cas, sur une ordonnée dont l'abscisse est comprise entre $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{2}$ d'équivalent de sel dissous dans la liqueur, qui renferme toujours un équivalent d'acide malique. M. Gernez en conclut qu'il y a production d'une combinaison entre quatre équivalents d'acide malique et un équivalent de phosphomolybdate de soude ou d'ammoniaque; qu'il y a formation d'un composé de deux équivalents d'acide malique et un équivalent de phosphomolybdate de potasse.

A priori, il n'est pas impossible qu'il en soit ainsi, quoique l'on ne comprenne guère quelle peut être la constitution de semblables composés. Mais, dans cette hypothèse, comme le fait remarquer M. Gernez, le phosphomolybdate de potasse, bien que présentant une composition identique à celle des deux sels précédents, ne se comporte pas de la même manière et donne lieu, avec l'acide malique, à des combinaisons différentes. De plus, le phosphomolybdate d'ammoniaque, d'après les nombres mêmes inscrits au tableau XIX, présente le minimum de rotation — $6^{\circ}38'$ aussi bien pour $\frac{1}{4}$ que pour $\frac{1}{2}$ d'équivalent de sel ajouté à la dissolution d'acide malique.

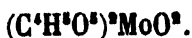
Sur la représentation graphique des expériences, nous remarquons que les courbes sont très tourmentées dans le voisinage du *minimum* (courbes VI). Chacune d'elles est formée d'arcs distincts se coupant sur des ordonnées qui correspondent à des poids de phosphomolybdates égaux successivement à $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ d'équivalent. Les trois courbes, quoique de formes un peu différentes, présentent respectivement les mêmes points d'intersection. Voilà le résultat brut fourni par l'expérience.

Quant à la nature des composés formés dans cette dissolution, qui contient des corps aussi complexes que l'acide malique et les phosphomolybdates, nous ne pouvons, à ce sujet, faire que des hypothèses. Il est remarquable, d'ailleurs,

que les indications fournies par notre méthode permettent d'émettre sur la nature du composé formé une hypothèse assez simple et bien conforme à la constitution atomique des corps présents dans la dissolution.

Si l'on représente par $C^4H^4O^8$ la *molécule* d'acide malique, par $3M^1O$, Ph^1O^6 , $5MoO^3$ celle d'un phosphomolybdate alcalin où le métal est représenté par M, la variation du pouvoir rotatoire nous indique la production dans la liqueur d'un composé d'acide malique. La molécule de ce composé dérive de celle de l'acide malique par substitution ou par addition d'éléments empruntés au phosphomolybdate.

1° L'existence du premier point anguleux nous prouve qu'une partie du phénomène chimique est terminée lorsqu'on a mis en présence de *deux molécules* d'acide malique $\frac{1}{2}$ de molécule de phosphomolybdate, soit $\frac{1}{2}$ ($3M^1O$, Ph^1O^6 , $5MoO^3$), contenant une *molécule* MoO^3 d'acide molybdique. Nous pouvons admettre, en effet, qu'une molécule d'acide molybdique MoO^3H^2 réunit deux molécules d'acide malique $2(C^4H^4O^8)$, avec élimination de deux molécules d'eau; ce qui est conforme aux propriétés de l'acide molybdique, qui agit d'une manière analogue avec d'autres acides. On comprend ainsi la variation très rapide de ω lorsque l'on ajoute progressivement les quantités de sel jusqu'à concurrence de une molécule d'acide molybdique; ce phénomène est semblable à celui que l'acide borique produit sur l'acide tartrique. Enfin, cette hypothèse est conforme à ce fait expérimental que les valeurs de ω sont très sensiblement les mêmes pour les trois phosphomolybdates dans le premier intervalle. La constitution de ce composé pourrait être représentée par la formule



2° Le deuxième point anguleux montre qu'une deuxième phase du phénomène est terminée quand la liqueur contient, pour la même quantité d'acide malique, une molécule d'oxyde alcalin M^1O empruntée à la quantité de sel mis en dissolution,

$\frac{1}{3}(3\text{M}^2\text{O}, \text{Ph}^2\text{O}^2, 5\text{MoO}^3)$. Cela nous prouve que dans la liqueur ne se forme pas le composé acide décrit plus haut, mais bien son sel alcalin, dont la formule sera, si notre hypothèse est exacte,



3° Enfin, il existe dans la région examinée un troisième point anguleux correspondant à la fin de la troisième phase pendant laquelle la molécule de notre composé se complète. Il en est ainsi quand on a introduit dans la liqueur, pour *deux* molécules d'acide malique, *une* molécule d'acide phosphorique contenue dans le poids de sel dissous, qui est alors égal à $\frac{1}{3}(3\text{M}^2\text{O}, \text{Ph}^2\text{O}^2, 5\text{MoO}^3)$. Et le composé, dont la molécule est maintenant complète, serait formé par

<i>deux</i> molécules d'acide malique	$2(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2),$
<i>une</i> molécule d'acide molybdique	$\text{MoO}^4\text{H}^2,$
<i>deux</i> molécules d'alcali	$2\text{MOH},$
<i>une</i> molécule d'acide phosphorique	$\text{PhO}^4\text{H}^3,$

combinées avec élimination d'eau.

En poursuivant le développement de notre hypothèse, nous sommes conduits à admettre que l'acide phosphorique réunit encore les deux molécules d'acide malique par les groupes alcooliques CHOH ; de telle sorte que la formule du composé serait



Pour des quantités plus grandes de sel ajouté, ce composé serait modifié par suite de réactions nouvelles.

Les trois phosphomolybdates examinés donnent identiquement les mêmes résultats.

Des discussions qui précèdent, il faut retenir surtout le principe suivant : lorsque dans une dissolution contenant un corps actif, on observe, en introduisant des corps inactifs ou en variant la proportion du dissolvant, une variation du

pouvoir rotatoire spécifique $[\omega] = \frac{\omega}{l \epsilon \delta}$ du corps actif dissous, au lieu de dire que la loi de Biot $[\omega] = C^{\infty}$ est en défaut, comme on le fait trop souvent aujourd'hui, au point de prétendre que cette loi n'est qu'une exception remarquable présentée par le sucre dissous, il convient d'admettre qu'un nouveau corps prend naissance dans la dissolution. Les considérations que nous avons développées permettront souvent de se faire une idée de la constitution du composé ainsi produit.

CHAPITRE IV

Remarques sur la dissociation par dissolution.

I

Ainsi qu'on l'a vu plus haut, les dissolutions d'acide tartrique étudiées par Biot, ayant un pouvoir rotatoire lié à la proportion d'eau par la formule $[\omega] = A + Be$, obéissent à une loi de dissociation remarquablement simple. Cette loi doit s'étendre aussi à la plupart des dissolutions étudiées par Landolt, puisque, pour ces dernières, le pouvoir rotatoire est lié à la proportion d'eau par la même formule. La loi en question peut s'énoncer de la façon suivante :

La proportion de composé dissocié par dissolution est égale à la proportion de dissolvant dans la liqueur examinée.

On peut encore exprimer ce résultat en disant :

La masse de composé actif dissocié par dissolution est égale au produit de la masse du dissolvant par la concentration ϵ de la dissolution.

Et cette loi peut être résumée par la formule

$$P' = \epsilon Q,$$

dans laquelle P' est la masse de composé actif dissocié, Q la masse du dissolvant avec $\epsilon = \frac{P}{P + Q}$, P représentant la masse de corps actif mise en dissolution. On a donc

$$P' = \frac{PQ}{P + Q},$$

d'où

$$\frac{1}{P} + \frac{1}{Q} = \frac{1}{P'}.$$

cette formule montre comment varie P' lorsque l'on fait varier Q , c'est-à-dire lorsque l'on étend progressivement une dissolution contenant une masse invariable P de substance active. Cette formule conduit à une relation intéressante, qui, au fond, n'est qu'une forme différente des propositions déjà énoncées. Multiplions tous les termes par la valeur constante M , qui représente la masse de la dissolution; nous aurons

$$\frac{M}{P'} - \frac{M}{Q} = \frac{M}{P}.$$

$\frac{M}{P}$ est la masse m de dissolution renfermant un gramme de corps actif;

$\frac{M}{P'}$, m_1 , , , de composé dissocié;

$\frac{M}{Q}$, m_2 , , , de dissolvant,

et la formule peut s'écrire

$$m_1 - m_2 = m.$$

On peut donc dire :

La différence entre les masses variables de dissolution qui contiennent, d'une part, un gramme de composé dissocié et, d'autre part, un gramme de dissolvant, est égale à la masse de dissolution qui renferme une masse de corps actif égale à un gramme.

Il m'a paru intéressant de rapprocher ces résultats des phénomènes déjà connus de dissociation par dissolution.

Des considérations théoriques ont conduit à représenter, à température constante, les équilibres chimiques dans les dissolutions par des formules de la forme

$$C_1^n \times C_2^n \times C_3^n = C^n,$$

dans lesquelles C représente le nombre d'équivalents ou de molécules par litre des corps qui prennent part à la réaction considérée; n est un exposant numérique positif ou négatif. Les expériences de M. Schlœsing sur la dissociation du car-

bonate de chaux, complétées par celles de M. Engel, vérifient d'une manière très exacte une semblable formule, ainsi que le rappelle M. Le Châtelier dans son ouvrage sur les *Équilibres chimiques* (1). M. Le Châtelier lui-même cite les résultats fournis par un certain nombre de dissolutions salines qui présentent des phénomènes de dissociation, et il constate que les nombres fournis par l'expérience concordent d'une manière satisfaisante avec la formule

$$\frac{C_1^{n_1}}{C_2^{n_2}} = C^{10},$$

dans laquelle C_1 est le nombre d'équivalents par litre de l'un des éléments du composé dissocié, C_2 est le nombre d'équivalents par litre de composé non dissocié, n_1 et n_2 sont les exposants numériques qui caractérisent le phénomène étudié.

Examinons si les expériences de Biot sur les dissolutions d'acide tartrique, interprétées comme nous l'avons fait, concordent avec une formule de cette espèce.

Il faut remarquer tout d'abord que les dissolutions considérées par Biot sont titrées *en poids* et non *en volume*, car l'on a déterminé pour les doser la masse d'acide tartrique contenue dans une *masse* de dissolution égale à l'unité et non dans un *volume* de dissolution égal à l'unité. D'après ce que nous avons dit précédemment, les dissolutions d'acide tartrique de Biot renferment une masse P d'acide tartrique, formée d'une masse d'acide P' non polymérisé $C^4H^6O^6$ et d'une masse $P - P'$ d'acide polymérisé $(C^4H^6O^6)^3$, dissous dans une masse d'eau égale à Q . Si l'on appelle δ la densité de la dissolution, la liqueur aura un volume égal à $\frac{P + Q}{\delta}$. Dans un litre de dissolution, il y aura une masse d'acide polymérisé $\frac{P - P'}{\frac{P + Q}{\delta}}$ et un nombre de molécules $C_1 = \frac{P - P'}{300 \frac{P + Q}{\delta}}$, 300 étant le poids

(1) *Loc. cit.*, p. 148.

moléculaire de $(C^4H^6O^6)^2$. De même, dans un litre de liqueur il y aura une masse $\frac{P'}{P+Q}$ d'acide $C^4H^6O^6$ et un nombre d'équi-

$$\text{valents } C_2 = - \frac{P'}{150 \frac{P+Q}{\delta}}$$

Dans le tableau suivant sont inscrites : les diverses valeurs de P, Q, δ empruntées aux mémoires de Biot, les valeurs de P' et P — P' calculées d'après les relations établies au chapitre précédent, les valeurs correspondantes de C₁, C₂, C₃ (nombre de molécules d'eau H²O par litre).

TABLEAU XX. — Dissolution d'acide tartrique.

Masse P d'acide dans l'unité de masse de la dissolution	Masse Q d'eau dans l'unité de masse de dissolution	P'	P — P'	δ densité	C ₁	C ₂	C ₃
0,5960	0,4040	0,2408	0,3552	1,328	1,572	2,132	29,81
0,5407	0,4503	0,2475	0,3022	1,300	1,309	2,145	32,52
0,4768	0,5232	0,2495	0,2273	1,254	0,950	2,085	36,45
0,4481	0,5519	0,2473	0,2008	1,237	0,828	2,039	37,93
0,3957	0,6043	0,2391	0,1566	1,205	0,629	1,921	40,45
0,2985	0,7015	0,2094	0,0891	1,149	0,341	1,604	44,78
0,1947	0,8053	0,1568	0,0379	1,093	0,138	1,142	48,90
0,1012	0,8988	0,0910	0,0102	1,046	0,0356	0,634	52,23
0,0495	0,9505	0,0470	0,0025	1,022	0,0085	0,320	53,97

Si l'on détermine les coefficients n_1 et n_2 de manière à ce que l'équation $\frac{C_1^{n_1}}{C_2^{n_2}} = C^{lc}$ soit vérifiée par deux groupes de valeur de C₁ et C₂ prises dans le tableau, on ne trouve pas que les autres groupes vérifient la même relation.

Si l'on examine les résultats obtenus en prenant le nombre de molécules C₁ et C₂, non plus par unité de volume, mais par unité de masse, on ne peut vérifier non plus la relation $\frac{C_1^{n_1}}{C_2^{n_2}} = C^{lc}$, car, tandis que C₁ décroît sans cesse, C₂ passe par un maximum comme P'.

Mais nous avons établi des relations très simples entre P',

P et Q; examinons si elles peuvent conduire à une équation de la forme considérée.

Une des formules démontrées dans le chapitre III peut s'écrire

$$\frac{P'}{P \times e} = 1.$$

Comme P' , P , e représentent les masses des différents composés $(C^H^O^s)$, $(C^H^O^s)^2$, H^2O par unité de masse de la dissolution, on a

$$P = \frac{C_1}{\delta} \times 300 + \frac{C_2}{\delta} \times 150, \quad P' = \frac{C_2}{\delta} \times 150, \quad e = \frac{C_3}{\delta} \times 18,$$

et en substituant il vient

$$(2C_1 + C_2)^{-1} (C_2)^1 (C_3)^{-1} = \left(\frac{\delta}{18}\right)^{-}$$

C'est bien une formule semblable à celles que M. Le Châtelier considère, et l'on voit que le deuxième membre est sensiblement constant dès que la dissolution n'est pas très concentrée, parce qu'alors δ varie assez peu avec la dilution. Si l'on considérait le nombre de molécules C_1 , C_2 , C_3 contenues dans une masse de dissolution toujours égale à un , on aurait rigoureusement

$$(2C_1 + C_2)^{-1} (C_2)^1 (C_3)^{-1} = C^{10}.$$

Afin d'examiner si mes expériences sur les dissolutions de sucre et de potasse concordent avec la formule $\frac{C_1^{n_1}}{C_2^{n_2}} = C^{10}$, lorsqu'on les interprète d'après la méthode exposée dans ce mémoire, j'ai effectué les deux séries de mesures suivantes : j'ai préparé deux liqueurs contenant dans une masse $M = 2000$ gr. un équivalent de sucre, soit 342 grammes; la première A renfermait, en outre, deux équivalents de potasse et la deuxième B un équivalent seulement. Ces liqueurs ont été progressivement étendues d'eau et l'on a déterminé pour chaque degré de dilution la valeur du terme $\frac{M \omega}{P \delta}$. Les résultats sont consi-

gnés dans les deux tableaux suivants. — Les liqueurs ont été examinées dans le tube de 50 centimètres.

TABLEAU XXI. — Liqueurs renfermant sous des masses variables M des masses constantes de sucre $P = 342$ gr. et de potasse $Q = 412$ gr.

M	ω_D	δ	$[\omega]_D = \frac{M \omega_D}{P l \delta}$
2000	55°18'	1,1210	57,37
2500	42°34'	1,0068	58,07
3000	35°55'	1,0797	58,38
3500	30°32'	1,0675	58,54
4000	26°37'	1,0586	58,81
4500	23°38'	1,0527	59,08
5000	21°14'	1,0464	59,33
5500	19°15'	1,0420	59,42
6000	17°37'	1,0386	59,51
6500	16°22'	1,0354	59,95 (?)
7000	15°6'	1,0328	59,85
7500	14°8'	1,0306	60,15
8000	13°16'	1,0286	60,48
8500	12°30'	1,0268	60,51
9000	11°47'	1,0252	60,40 (?)
"	"	"	"
12000	8°52'	1,0187	60,96

TABLEAU XXII. — Liqueurs renfermant sous des masses variables M des masses constantes de sucre $P = 342$ gr. et de potasse $Q = 56$ gr. :

M	ω_D	δ	$[\omega]_D = \frac{M \omega_D}{P l \delta}$
2000	56°29'	1,0063	60,26
3000	36°55'	1,0627	60,96
4000	27°28'	1,0463	61,40
5000	21°56'	1,0366	61,87
6000	18°17'	1,0303	62,26
7000	15°40'	1,0258	62,52
8000	13°40'	1,0225	62,75
9000	12°12'	1,0198	62,96

Si nous considérons les liqueurs les moins diluées, sans dépasser la valeur $M = 5000$, on peut dire que la variation de $[\omega]$ est sensiblement proportionnelle à la masse d'eau ajoutée pour diluer la liqueur initiale. Le phénomène ainsi envisagé

se rapprocherait singulièrement de ceux qu'a étudiés M. Ditte; mais les expériences ci-dessus rapportées ne permettent de regarder cette relation simple que comme une loi approchée, car les nombres trouvés s'en écartent à mesure qu'on étend la dissolution.

J'ai dressé le tableau des valeurs de C_1 , C_2 , C_3 , C_4 pour ces dissolutions. C_1 est, par litre, le nombre des molécules de sucrate de potasse non dissocié, C_2 est le nombre des molécules de potasse KOH mises en liberté par dissociation, C_3 est le nombre des molécules de sucre non combiné, C_4 le nombre des molécules d'eau dans un litre de dissolution.

TABLEAU XXIII. — Dissociation du sucrate de potasse.

Masse M de la dissolution	Densité δ	Molécules de sucrate de potasse non dis- sociés dans M	Molécules de potasse non combinées dans M	Molécules de sucre non combiné dans M	Molécules d'eau dans M	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	$\frac{C_1}{C_1 + C_2}$
2000	1,1210	0,67	0,66	0,33	85,80	0,375	0,370	0,185	48,11	2,25
2500	1,0968	0,625	0,75	0,375	»	0,274	0,329	»	»	2,03
3000	1,0797	0,60	0,80	0,40	141,41	0,216	0,288	0,144	50,90	2,04
3500	1,0775	0,585	0,83	0,415	»	0,178	0,253	»	»	2,12
4000	1,0686	0,57	0,86	0,43	196,99	0,151	0,227	0,114	52,13	2,17
4500	1,0527	0,55	0,90	0,45	»	0,129	0,210	»	»	2,13
5000	1,0464	0,54	0,93	0,46	252,54	0,113	0,195	0,096	52,85	2,15
5500	1,0420	0,525	0,95	0,475	»	0,095	0,180	»	»	2,18
6000	1,0386	0,52	0,96	0,48	308,10	0,080	0,166	0,083	53,34	2,27
»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
7000	1,0328	0,49	1,02	0,51	363,65	0,072	0,150	0,075	53,65	2,20
7500	1,0306	0,47	1,06	0,53	»	0,0646	0,146	»	»	2,08
8000	1,0286	0,46	1,08	0,54	419,20	0,059	0,139	0,069	53,90	2,07

TABLEAU XXIV. — Dissociation du sucrate de potasse en présence d'un excès de sucre.

Masse M de la dissolution	Densité δ	Molécules de sucrate de potasse non dis- sociés dans M	Molécules de potasse non combinées dans M	Molécules de sucre non combinées dans M	Molécules d'eau dans M	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄
2000	1,0363	0,47	0,07	0,53	89	0,246	0,088 (?)	0,291	48,79
3000	1,0627	0,42	0,18	0,58	141,55	0,149	0,063	0,206	51,20
4000	1,0463	0,38	0,24	0,62	200,11	0,099	0,062	0,162	52,24
5000	1,0366	0,34	0,32	0,66	255,55	0,070	0,066	0,136	52,98
6000	1,0303	0,32	0,38	0,68	311,22	0,055	0,065	0,117	53,45
7000	1,0258	0,295	0,41	0,705	366,77	0,043	0,060	0,103	53,75
8000	1,0225	0,28	0,44	0,72	422,33	0,036	0,056	0,092	53,98
9000	1,0198	0,27	0,47	0,73	477,78	0,031	0,053	0,083	54,15

Les nombres inscrits dans le tableau XXIII démontrent bien que les dissolutions de sucrate de potasse dans l'eau satisfont à la loi $\frac{C_1^{n_1}}{C_2^{n_2}} = C^{n_3}$, en prenant, dans le cas actuel, $n_1 = 1$, $n_2 = 1,8$. Le rapport varie entre 2,03 et 2,27, tandis que le nombre des molécules d'eau mises en présence d'une molécule de sucrate de potasse varie de 86 à 420. Si l'on remarque de plus que les diverses valeurs du rapport $\frac{C_1^{n_1}}{C_2^{n_2}}$ ont été obtenues par des calculs assez longs, qui s'appuient sur des déterminations expérimentales nombreuses, et que, d'autre part, les écarts ne présentent pas de loi systématique, il en résulte que l'accord avec la formule exponentielle est aussi satisfaisant qu'on pouvait l'espérer.

En changeant les conditions de l'expérience, on pourrait observer une tout autre loi dans la variation de C_1 et de C_2 . Ainsi, lorsque le sucre est en excès dans la dissolution, qui renferme un seul équivalent de potasse pour un équivalent de sucre, on voit (tableau XXIV) que — quel que soit l'état de dilution — l'équilibre est atteint dès que la liqueur renferme par litre une masse fixe C_2 de potasse non combinée, égale à 0,06 d'équivalent, soit à peu près 3^{gr},5. Il en est ainsi dans nos expériences quand la liqueur renferme, pour une molécule de sucre et de potasse, un nombre de molécules d'eau H²O variant de 89 à 480.

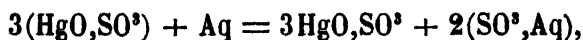
Dans ce dernier cas, les dissolutions de sucre et de potasse présentent une loi de dissociation tout à fait analogue à celle qu'a trouvée M. Ditte en étudiant la décomposition par l'eau du sulfate neutre de mercure. Ce rapprochement m'a conduit à soumettre à un examen attentif les objections faites récemment par M. Le Châtelier à la manière de voir de M. Ditte.

M. Le Châtelier, étudiant l'influence sur les équilibres chimiques de ce qu'il appelle les *facteurs internes* ⁽¹⁾, examine

(1) *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, p. 89 et suiv.

en particulier l'effet produit par la *condensation*, c'est-à-dire par « la quantité de matière renfermée dans l'unité de volume ».

« Cette influence de la condensation, dit-il, dont on peut citer un grand nombre d'exemples bien connus, est généralement désignée sous le nom d'*action de masse*.... Il est bien établi que, dans un grand nombre de cas, la variation de condensation d'un seul élément suffit pour altérer l'état d'équilibre d'un système. Mais est-ce un facteur nécessaire de l'équilibre? peut-on affirmer qu'il n'y a pas de circonstances où cette influence ne se manifeste? Il ne servirait à rien, pour l'établir, de citer un nombre de faits concordants aussi grand qu'on le voudra; ce qu'il faut, c'est montrer qu'il n'y a aucune exception connue à cette règle. Parmi toutes les expériences faites jusqu'ici, il n'y a, à ma connaissance, que celles de M. Ditte sur la décomposition des sels par l'eau qui soient en désaccord. Les conclusions de ces expériences, reproduites par tous les traités de chimie, sont tellement accréditées qu'elles méritent une discussion spéciale. D'après M. Ditte, la décomposition d'un sel soluble par l'eau avec formation d'un sous-sel insoluble, celle du sulfate de mercure par exemple,



serait limitée par une quantité constante d'acide sulfurique renfermée dans l'unité de volume, par suite indépendante de la quantité de sel neutre dissoute dans le même volume. En fait, les expériences de M. Ditte et celles que j'ai faites sur le même sujet ne montrent rien de semblable.... Mais M. Ditte, admettant *a priori* que la loi des tensions fixes de dissociation du carbonate de chaux devait s'étendre à la décomposition des sels par l'eau, a été conduit à interpréter ses expériences de la façon suivante. Il admet que le mercure dissous est à deux états différents, en partie à l'état de sel neutre, en partie à l'état de sous-sulfate soluble dans l'acide sulfurique, mais non combiné à cet acide. Il calcule les proportions de sel et de sous-sel

de manière à satisfaire à la loi énoncée. Cette dernière n'est donc qu'une simple hypothèse et non une conséquence des résultats d'expériences, puisque ceux-là, au contraire, sont calculés en s'appuyant sur la loi en question supposée exacte. Cette hypothèse, déjà bien invraisemblable *a priori*, est contredite par les faits suivants : La dissolution est incolore, tandis qu'elle serait jaune si le sel basique restait inaltéré. On sait, en effet, que toutes les dissolutions des sels colorés sont elles-mêmes colorées. D'autre part, la dissolution du sel basique dans l'acide sulfurique dégage une quantité de chaleur considérable, manifestant ainsi la production d'une combinaison chimique. »

La discussion de M. Le Châtelier paraît bien sommaire, surtout quand on la compare à la discussion longue, minutieuse, accompagnée de mesures nombreuses, que M. Ditte a donnée lui-même de ces intéressants phénomènes (1). Résumons les points les plus saillants de ces recherches.

1° Une liqueur acide, contenant 67 grammes d'acide sulfurique par litre, dissout 37 grammes de sous-sulfate de mercure $3\text{HgO}, \text{SO}^2$, et n'a pas d'action sur le sulfate neutre, qu'on l'ait saturée ou non de sous-sulfate. Or, 37 grammes de sous-sulfate $3\text{HgO}, \text{SO}^2$, pour se transformer en sulfate neutre $3(\text{HgO}, \text{SO}^3)$, exigent 10 grammes d'acide sulfurique ; il est donc parfaitement possible *a priori* que le sous-sulfate qui se dissout dans la liqueur acide y soit à l'état de sulfate comme le voudrait M. Le Châtelier.

2° M. Ditte a vérifié qu'une liqueur acidulée par l'acide sulfurique et contenant moins de 67 grammes par litre de cet acide, mise en contact du sulfate pur de mercure en excès, dissout un sel qui doit être du sous-sulfate provenant du sulfate neutre décomposé, car le gain de la liqueur en HgO et SO^2 correspond exactement à la formation du sous-sulfate. —

(1) *Annales de l'École normale supérieure*, 1876. — *Exposé de quelques propriétés générales des corps*.

Inversement, quand une liqueur renfermant plus de 67 grammes d'acide est mise en présence du sous-sulfate, il se reforme du sulfate neutre qui se dissout.

Ces faits sont bien à l'appui de la manière de voir admise depuis la publication des travaux de M. Ditte.

3° Si, d'autre part, nous admettons la manière de voir de M. Le Châtelier, nous sommes conduits à dire qu'une liqueur acide renfermant 67 grammes d'acide par litre, mise au contact du sous-sulfate $3\text{HgO}, \text{SO}^3$, en dissout 37 grammes, qui se combinent avec 10 grammes d'acide de la liqueur pour former 47 grammes de sulfate neutre HgO, SO^3 . Ainsi, dans une liqueur acide renfermant $67 - 10 = 57$ grammes d'acide sulfurique par litre, on ferait dissoudre, *sans décomposition*, 47 grammes de sulfate neutre. *Cela est contraire aux faits les mieux observés.* Une liqueur renfermant moins de 67 grammes d'acide sulfurique ne peut être mise au contact du sulfate neutre HgO, SO^3 sans le décomposer. Jusqu'ici, la théorie donnée par M. Ditte concorde seule avec les faits, et nous pouvons dire avec lui : « En résumé, à une température donnée, la proportion d'acide sulfurique libre règle la marche du phénomène. » Si la liqueur employée en contient à 12 degrés moins de 67 grammes, qu'elle en renferme un autre ou non, elle décompose toujours le sulfate neutre, jusqu'à ce que, s'enrichissant peu à peu en acide sulfurique, elle atteigne cette valeur limite de concentration. Dès lors, la décomposition s'arrête pour recommencer immédiatement si, par une cause quelconque, la quantité d'acide libre diminue, pour donner lieu au phénomène inverse, la régénération du sel neutre (à l'aide de ses éléments : sous-sulfate et acide sulfurique), dès que, pour quelque raison, la quantité d'acide sulfurique libre vient à augmenter dans la liqueur (1). »

Cependant, il reste des objections de M. Le Châtelier l'affirmation suivante, qui suffirait à contre-balancer la force que les

(1) *Exposé de quelques propriétés générales des corps*, p. 249.

faits bien observés par M. Ditte donnent au raisonnement ci-dessus : « La chaleur dégagée par la dissolution du sel » basique dans l'acide sulfurique est considérable, manifestant » la production d'une combinaison chimique. » Depuis les mémorables travaux de M. Berthelot, il est prouvé, en effet, qu'un tel dégagement de chaleur est la meilleure preuve de l'existence d'une combinaison.

Mais il est permis de soupçonner que, sur ce point spécial, les expériences de M. Le Châtelier sont peut-être incomplètes. D'après les travaux de M. Ditte, on sait que l'eau, contenant plus de 67 grammes d'acide sulfurique par litre, transforme le sous-sulfate en sulfate neutre HgO, SO^3 qui se dissout, et, dans ces conditions, on conçoit que l'on doive observer un dégagement de chaleur caractéristique de cette réaction. Si la liqueur acide renferme seulement 67 grammes d'acide sulfurique par litre, d'après M. Ditte la réaction est toute différente, et l'on doit constater un phénomène thermique différent. En suivant les idées de M. Le Châtelier, on en conclurait qu'il y a toujours formation de sulfate neutre dissous, et que le nombre de calories dégagées par gramme de sous-sulfate introduit dans la liqueur doit être le même.

Afin de soumettre ces considérations au contrôle de l'expérience, j'ai préparé avec du mercure pur et de l'acide sulfurique pur du sulfate neutre cristallisé, qui a été ensuite transformé en sous-sulfate jaune; le sous-sulfate a été bien lavé, puis séché dans le vide sec. J'ai fait également quatre liqueurs titrées d'acide sulfurique : la première A renfermait 67 grammes d'acide sulfurique par litre; la seconde B₁, 67×15 ; la troisième B₂, 67×2 ; la quatrième B₃, 67×3 grammes d'acide sulfurique par litre, et j'ai effectué les expériences suivantes :

Expérience I. — 3 grammes de sous-sulfate sont projetés dans 100 centimètres cubes de la liqueur A.

Durée de la dissolution : demi-heure.

Chaleur dégagée par gramme de sous-sulfate dissous : 10 calories. Il faut remarquer : 1° que le dégagement de chaleur est

notable au moment où l'on jette le sous-sulfate dans la liqueur ; 2° que la dissolution est très lente et dure *plusieurs heures*, si l'on emploie du sous-sulfate $3\text{HgO}, \text{SO}^2$ cristallisé et pulvérisé. Dans ces conditions, le dégagement de chaleur est difficile à évaluer. Toutefois, le nombre 10 calories cité plus haut me paraît être un *maximum*.

Expérience II. — 3 grammes de sous-sulfate sont projetés dans 100 centimètres cubes de liqueur B₂. — Durée de la dissolution : 7 minutes ; chaleur dégagée par gramme de sulfate dissous : 15 cal. 3.

Expérience III. — 7 grammes de sous-sulfate sont projetés dans 100 centimètres cubes de liqueur B². — Durée de la dissolution : 15 minutes ; chaleur dégagée par gramme de sulfate dissous : 15 cal. 4.

Expériences IV et V. — 3 grammes de sous-sulfate ont été projetés dans 100 centimètres cubes de liqueur B₁ et dans 100 centimètres cubes de liqueur B₂, et les quantités de chaleur dégagées par *un* gramme de sulfate ont été encore voisines de 15 calories.

Ainsi, le phénomène thermique est différent suivant que la liqueur acide renferme par litre un poids d'acide sulfurique égal ou supérieur à 67 grammes. Le dégagement de chaleur qui accompagne la dissolution du sous-sulfate dans l'eau, renfermant par litre au plus 67 grammes d'acide, est assez difficile à interpréter sans effectuer des expériences nouvelles, mais il ne semble pas possible de l'attribuer à la formation du sulfate neutre.

On n'est donc pas autorisé à rejeter pour les dissolutions de sulfate de mercure la loi de dissociation énoncée par M. Ditte. Bien plus, cette loi ne peut même pas être considérée comme une exception unique, car elle se retrouve dans certains cas pour les dissolutions de sucre et de potasse. Elle paraît toutefois dépendre de conditions particulières, puisque les dissolutions de sucrate de potasse suivent une loi toute différente et conforme à la règle générale énoncée par Van T'Hoff.

II

Ainsi que je l'ai indiqué dans le chapitre I, on a étudié la variation du pouvoir rotatoire spécifique $[\omega]$ pour un grand nombre de corps actifs dissous dans des liquides divers. Pour la plupart on a trouvé, quand on a voulu représenter $[\omega]$ en fonction de la proportion d'eau contenue dans la liqueur examinée, des résultats analogues à ceux qu'avait jadis fournis à Biot l'étude de l'acide tartrique dissous, et, dans tous les cas, il est possible d'interpréter les phénomènes à l'aide de considérations semblables ou même identiques à celles que j'ai exposées dans le chapitre III du présent travail, en discutant les expériences de Biot.

Faisant un premier pas dans la généralisation des résultats déduits de l'examen d'un petit nombre de cas particuliers, je vais examiner s'il n'est pas possible d'expliquer simplement l'existence de fonctions de la forme

$$[\omega] = A + Be + Ce^2 \dots,$$

pour représenter la variation de $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta} = \frac{\omega}{l\varepsilon\delta}$ en fonction de la proportion e d'eau, tout en admettant la relation fondamentale

$$[\omega] = A' + B'e,$$

énoncée par Biot, où e , représente la proportion de liquide qui joue *effectivement* le rôle de dissolvant. Cette relation, d'après ce que j'ai développé plus haut, prouve :

1° Que la proportion de composé actif dissocié est égale à la proportion de dissolvant dans la dissolution ;

2° Que la proportion de composé formé dans la liqueur entre le produit dissous et le dissolvant est égale à la proportion même de dissolvant contenu dans le mélange.

On conçoit que des causes perturbatrices nombreuses puissent venir modifier en apparence la loi de dissociation : des composés multiples peuvent prendre naissance, et alors le problème nous paraît indéterminé ; les éléments du composé

partiellement dissocié peuvent contracter avec le dissolvant de véritables combinaisons, et ces combinaisons diminuent la valeur e caractérisant la proportion de dissolvant qui reste libre et active dans le phénomène de dissociation; les éléments du composé dissocié peuvent contracter des combinaisons nouvelles, distinctes par leurs propriétés et leur composition du composé que l'on a dissous; l'un ou l'autre des éléments du composé dissocié peut jouer dans la liqueur le rôle de dissolvant. Biot, qui avait très bien vu la complexité de la question, disait, au sujet du mécanisme des réactions chimiques, dans un de ses mémoires sur la matière qui nous occupe ⁽¹⁾: « Ce sont des phénomènes près desquels ceux de la » précession des équinoxes ne sont que des jeux d'enfants. » Remonter de ces effets complexes aux lois simples des forces » élémentaires qui les produisent semble être un problème » mille fois plus difficile que celui que Newton a résolu; et » pourtant c'est le problème de la chimie. »

Parmi les circonstances nouvelles qui peuvent modifier la relation $[\omega] = A + Bc$, nous en examinerons quelques-unes.

1° L'un des éléments du composé mis en liberté peut se comporter comme un dissolvant, ou accroître, ce qui revient au même, les propriétés dissolvantes du liquide qui forme le dissolvant primitif.

Pour fixer les idées, supposons que la dissolution de masse M renferme une masse Q de dissolvant. D'après ce que nous avons déjà vu, la masse π_0 de composé dissocié sera donnée par la formule

$$\pi_0 = K \frac{Q}{M}.$$

Mais la quantité π_0 de composé dissocié, agissant d'après la même loi comme dissolvant par l'un au moins de ses éléments, provoquera la décomposition d'une masse π_1 de composé donnée par

$$\pi_1 = \frac{1}{n} \pi_0,$$

⁽¹⁾ *Mémoires de l'Institut de France*, t. XV, p. 94.

avec $n > 1$, car si l'on avait $n \leq 1$, la dissociation du composé s'effectuerait complètement.

En raisonnant de même, on voit que π_1 provoque la dissociation d'une masse de composé égale à π_1 , et ainsi de suite. On a donc pour les quantités de composés dissociés

$$\begin{aligned}\pi_0 &= K \frac{Q}{M}, \\ \pi_1 &= \frac{1}{n} \pi_0, \\ \pi_2 &= \frac{1}{n} \pi_1, \\ &\dots\dots\dots, \\ \pi_n &= \frac{1}{n} \pi_{n-1}.\end{aligned}$$

D'où, en additionnant,

$$\begin{aligned}\Sigma \pi &= K \frac{Q}{M} + \frac{1}{n} \Sigma \pi, \\ \Sigma \pi &= K \frac{Q}{M} \frac{1}{1 - \frac{1}{n}}, \\ \Sigma \pi &= K' e.\end{aligned}$$

Dans ce cas encore, la loi de dissociation est représentée par une formule semblable à la première. La masse de composé dissocié par dissolution est *proportionnelle* à la proportion d'eau dans la dissolution;

2° L'un des éléments du composé dissocié s'empare d'une portion du dissolvant pour se combiner avec lui.

Par un calcul simple, on arrive encore dans ce cas à la conclusion que nous venons d'énoncer.

3° Supposons que le composé dissous contracte avec le dissolvant une combinaison définie partiellement dissociée.

Dans ces conditions, P étant la masse du corps actif, Q celle du corps inactif, $M = P + Q$; et si l'on désigne par e , la proportion de liquide qui reste libre pour jouer le rôle de dissolvant et qui, par suite, exerce une action dissociante, on aura

$$[\omega] = A + B e_{\text{diss}}$$

et l'on peut écrire

$$e_1 = \frac{(Q - nP) + n\pi}{M}.$$

n étant le rapport fixe suivant lequel le corps inactif se combine au corps actif; π étant la masse du composé dissocié par dissolution, il en résulte qu'une masse de dissolvant proportionnelle à π est rendue libre.

D'autre part, on doit avoir

$$\pi = Pe_1,$$

et de plus

$$e = \frac{M - P}{M}, \quad Q = M - P.$$

Donc nous pourrions écrire successivement

$$e_1 = \frac{Q - nP + nP_1}{M} = \frac{M - M(1 - e)[1 + n(1 - e_1)]}{M},$$

$$e_1 = \frac{e - (1 - e)n}{1}.$$

En désignant par ϵ la proportion du corps actif dans le mélange, cette expression prend la forme

$$e_1 = 1 - n \frac{\epsilon}{1 - \epsilon}.$$

Ces formules peuvent être développées en séries. Or, comme en général les variations de $[\omega]$ sont peu considérables, il suffira presque toujours de trois termes dans l'expression de $[\omega]$ pour faire concorder les résultats de l'expérience avec ceux du calcul.

C'est ainsi que Landolt, dans l'ouvrage précité ⁽¹⁾, donne seulement trois composés actifs pour lesquels il est nécessaire de prendre quatre termes du développement en série, en faisant entrer comme variables dans l'expression.

$$[\omega] = A + Bq + Cq^2 + \dots$$

soit le poids de substance active dans 100 grammes de disso-

(¹) Tables de Landolt et Bornstein.

lution, soit le poids de substance inactive dans 100 grammes de dissolution, soit le poids de substance active dans 100 centimètres cubes de dissolution.

Si l'on remarque en outre que parmi les réactions accessoires il peut se former de nouveaux composés actifs autres que celui dont nous discutons le pouvoir rotatoire $[\omega]$, on voit que les résultats publiés jusqu'à ce jour ne sont pas en contradiction avec les conclusions que nous avons pu déduire de l'étude de quelques cas particuliers. Il nous est donc permis, dans une certaine mesure, d'étendre à un grand nombre de composés dissous, actifs ou non actifs, les remarques faites au sujet de la dissolution et de la dissociation de l'acide tartrique.

Remarque. — Nous avons été conduits dans le chapitre II à déterminer la loi algébrique suivant laquelle variait l'expression $[\omega] = \frac{M\omega}{Pl\delta}$ pour une dissolution de sucre et de potasse dans l'eau, quand on fait varier simplement M, masse totale de la dissolution, en ajoutant progressivement de l'eau distillée. Ce cas est complexe. En effet, par suite de la dissociation partielle du composé formé entre le sucre et la potasse, une certaine quantité d'alcali est mise en liberté et se combine avec l'eau; on sait que la potasse caustique mise en dissolution dans l'eau dégage une grande quantité de chaleur qui accuse la formation d'un hydrate dissous. Or, il nous est difficile de prévoir quel rôle jouera dans la dissolution cet hydrate de potasse caustique qui, lui aussi d'ailleurs, peut être partiellement dissocié. Sans chercher à pénétrer dans ces détails du phénomène, j'ai cherché à représenter les nombres fournis par l'expérience à l'aide d'une formule empirique, et j'ai trouvé que, dans l'intervalle de dilution qui intéressait le plus le point examiné, on pouvait admettre pour représenter la fonction $f([\omega], M)$ l'expression

$$([\omega] - c)(M + [\omega]a + b) = K.$$

Cela signifie simplement que dans l'intervalle assez restreint

de mes mesures, et pour la composition spéciale des liqueurs examinées, la fonction qui représente en réalité la variation de $[\omega]$ coïncide assez exactement avec un arc de l'hyperbole ci-dessus. Cela suffisait évidemment pour nous permettre de calculer une valeur de $[\omega]$ correspondant à une valeur de M qui s'écartait peu de celles qui ont servi à établir l'équation de notre courbe.

III

La plupart des considérations développées dans ce mémoire s'appuient sur des observations faites à l'aide d'un petit nombre de composés, mais il est légitime d'admettre qu'elles sont générales. L'étude d'une propriété physique autre que le pouvoir rotatoire conduirait, pour l'étude des dissolutions inactives, à des résultats analogues à ceux que nous ont fournis l'étude des dissolutions d'acide tartrique, de sucre et de potasse, etc., qui agissent sur la lumière polarisée. Toute recherche tendant à démontrer que la courbe représentant la variation d'une propriété moléculaire d'une dissolution au sein de laquelle s'effectue une combinaison est continue et exempte de points anguleux, affaiblirait les conclusions que j'ai cru pouvoir tirer de mes recherches. Cette remarque, qui pourrait être le point de départ d'un travail plus étendu que celui-ci, m'oblige à indiquer par un exemple étranger à la variation du pouvoir rotatoire spécifique combien il faut être réservé dans l'appréciation des résultats fournis par l'expérience, combien un changement que l'on pourrait juger indifférent dans la composition des liqueurs modifie essentiellement la fonction qui représente la variation de la propriété physique considérée.

L'étude des dissolutions a été dans ces dernières années l'objet d'un grand nombre de travaux. En particulier, certains physiciens ont examiné la variation des densités pour déterminer la formule des composés ou la nature des équilibres qui s'établissent au sein des dissolvants. Les conclusions auxquelles ils sont arrivés sont assez contradictoires ; car, tandis

que Pickering et Mendeleef annoncent que la formation d'un composé défini est décelée par un *point anguleux* dans la courbe qui représente la variation de la densité à mesure que varie la proportion du corps dissous et du dissolvant, plusieurs savants affirment que ces points anguleux n'ont point d'existence réelle ; ils se montrent tout au moins fort réservés sur ce sujet. C'est ainsi que M. Charpy publiait récemment dans les *Comptes rendus* ⁽¹⁾ deux notes intéressantes dont la conclusion était la suivante :

« L'ensemble des résultats que je viens de rappeler montre » bien que la variation de la densité d'une solution, en fonction de la concentration, est un phénomène complexe et ne » peut par suite être utilisée dans l'étude des corps dissous, » comme ont essayé de le faire MM. Mendeleef et Pickering. »

J'ai été conduit à m'occuper de cette question à cause de la contradiction frappante qui paraissait exister entre une pareille affirmation et les faits que j'ai établis au cours de ce travail. Je vais montrer qu'en théorie et qu'en fait cette conclusion de M. Charpy est trop exclusive, et, pour être bref, j'examinerai seulement deux cas de cette question très complexe, dont l'importance a été signalée la première fois par Biot ⁽²⁾.

1^{er} cas.— Soient deux corps A et B susceptibles de se combiner pour en former un troisième C. Les corps A, B et le composé C sont dissous dans un liquide E, et nous considérons des liqueurs qui, sous une masse invariable M, renferment une masse invariable P_a du premier corps, et des masses du deuxième P_b graduellement croissantes à partir de 0. Désignons par *d* la densité de la dissolution déterminée expérimentalement ; soient d'ailleurs *d*_a, *d*_b, *d*_c, *d*_e les densités respectives des corps A, B, C et du dissolvant dans la dissolution considérée. Soit *n* le rapport fixe suivant lequel A et B se combinent en proportion définie $\frac{B}{A} = n$.

(1) *Comptes rendus*, t. CXIV, 8 février et 7 mars.

(2) *Mémoires de l'Institut de France*, t. XV.

1° Considérons d'abord le cas où la masse du deuxième corps $P_b < nP_a$.

Dans ces conditions, P_a se subdivise en deux parties : une masse égale à $\frac{P_b}{n}$ se combine à P_b pour former une masse de composé C égale à $P_b \left(1 + \frac{1}{n}\right)$, et une masse de A égale à $P_a - \frac{P_b}{n}$ reste libre, de telle sorte que la liqueur contient

Une masse du corps A de densité d_a égale à	$P_a - \frac{P_b}{n}$
„ „ B „ „ d_b „	0
„ „ C „ „ d_c „	$P_b \left(1 + \frac{1}{n}\right)$
„ „ E „ „ d_e „	$M - (P_a + P_b)$,

et l'on aura, puisque cette dissolution est un simple mélange,

$$\frac{M}{d} = \frac{P_a - \frac{P_b}{n}}{d_a} + \frac{P_b \left(1 + \frac{1}{n}\right)}{d_c} + \frac{M - (P_a + P_b)}{d_e},$$

ou

$$\frac{M}{d} = P_a \left(\frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_e} \right) + \frac{M}{d_e} + P_b \left(\frac{1 + \frac{1}{n}}{d_c} - \frac{1}{d_e} \right),$$

qui prend la forme

$$(1) \quad \frac{1}{d} = K_1 + K_2 P_b,$$

K_1 et K_2 étant des coefficients constants.

L'inverse de la densité de cette dissolution $\frac{1}{d}$ varie comme les ordonnées d'une droite dont l'abscisse serait P_b , masse variable du corps B.

2° Supposons $P_b > nP_a$.

Dans ces conditions, P_b se combine tout entier à une masse de B égale à nP_a pour former une masse de composé C égale

à $P_a(1 + n)$, et une masse de B égale à $P_b - nP_a$ reste libre dans la liqueur, qui contient :

Une masse du corps A de densité d_a égale à	0
" B " d_b "	$P_b - nP_a$
" C " d_c "	$P_a(1 + n)$
" E " d_e "	$M - (P_a + P_b)$,

et, comme dans le premier cas, on aura

$$\frac{M}{d} = \frac{P_b - nP_a}{d_b} + \frac{P_a(1 + n)}{d_c} + \frac{M - (P_a + P_b)}{d_e},$$

ou

$$(2) \quad \frac{1}{d} = K'_1 + K'_2 P_b.$$

Dans ce cas encore, l'inverse de la densité varie comme les ordonnées d'une droite dont les abscisses seraient les valeurs de la masse variable du corps B introduit dans la dissolution.

Or, ces deux droites (1) et (2) sont distinctes; elles ne possèdent pas le même coefficient angulaire ni la même ordonnée à l'origine, car $K'_1 \geq K_1$ et $K'_2 \geq K_2$; *elles se coupent en un point ayant pour abscisse $P_b = nP_a$.*

Mais, si au lieu de considérer les inverses $\frac{1}{d}$ des densités de nos dissolutions, nous portons en ordonnées les densités elles-mêmes correspondant aux diverses valeurs de P_b , la variation de d sera représentée dans chaque cas par un arc d'hyperbole déduit respectivement de la droite (1) ou de la droite (2) à l'aide d'une transformation simple. Ces deux arcs se coupent au point précédemment considéré qui correspond au cas où les deux corps A et B se trouvent dissous suivant les proportions où ils se saturent exactement.

A l'appui des déductions théoriques qui précèdent, je citerai les expériences résumées dans le tableau suivant; il est relatif aux densités d'une série de dissolutions contenant pour 1000 grammes des masses invariables de potasse pure très voisines de un équivalent et des masses d'acide chlorhydrique

pur variant de 0 à 2 équivalents. Les densités ont été déterminées par la méthode du flacon, et j'ai constaté :

1^o Que de 0 à 1 équivalent d'acide, l'inverse de la densité peut être représenté très exactement par l'équation

$$y - 0,0036 x = 0,9346;$$

2^o Que de 1 à 2 équivalents d'acide chlorhydrique, l'inverse de la densité satisfait à l'équation

$$y + 0,02075 x = 0,95895.$$

y représente dans ces formules l'inverse de la densité de la dissolution, et x le nombre d'équivalents d'acide chlorhydrique qu'elle contient.

TABLEAU XXV. — Densités de dissolutions titrées d'acide chlorhydrique et de potasse dans l'eau distillée.

PROPORTION D'HCl	DENSITÉ d	$\frac{1}{d}$ TROUVÉ	$\frac{1}{d}$ CALCULÉ	ÉCART
0	1,0700	0,9346	0,9346	0
$\frac{1}{5}$ d'éq.	1,0694	0,9351	0,9351	$\frac{2}{10000}$
$\frac{2}{5}$	1,0684	0,9359	0,9358	$\frac{1}{10000}$
$\frac{3}{5}$	1,0675	0,9367	0,9367	0
$\frac{4}{5}$	1,0667	0,9375	0,9375	0
$\frac{4,5}{5}$	1,0662	0,9379	0,9378	$\frac{1}{10000}$
1 éq.	1,0658	0,9382	0,9382	0
$1 + \frac{1}{5}$	1,0702	0,9344	0,9344	0
$1 + \frac{2}{5}$	1,0753	0,9300	0,9299	$\frac{1}{10000}$
$1 + \frac{3}{5}$	1,0802	0,9357	0,9357	0
$1 + \frac{4}{5}$	1,0851	0,9216	0,9216	0

Les faits observés s'accordent rigoureusement avec la théorie; il en est ainsi parce que, le composé formé, le chlorure de potassium n'est pas dissocié dans la liqueur examinée. Dans le cas où le composé serait partiellement dissocié, les droites représentant les inverses des densités $\frac{1}{d}$ seraient remplacées par des arcs de courbe qui se couperaient sous un angle d'autant moins net, d'autant moins accessible à l'expérience que la

dissociation du composé dissous serait plus complète. Mais, et c'est là le point essentiel, théoriquement, le point anguleux existerait encore.

2^e Cas. — Soient deux corps liquides A et B, qui peuvent se combiner pour en donner un troisième C liquide et soluble dans chacun des précédents. Tel est le cas, par exemple, de l'alcool et de l'eau qui sont miscibles en toute proportion et qui, mélangés, se combinent ainsi que l'atteste le dégagement de chaleur accompagnant le mélange. Désignons par V_a et V_b les volumes respectifs des deux liquides mélangés, d_a et d_b leurs densités dans le mélange; d_c est la densité du composé formé, et V le volume du mélange de densité d ; nous supposons V constant dans toutes nos expériences. — N est le rapport fixe *en volume* suivant lequel les deux corps se combinent et se saturent exactement; $\frac{B}{A} = n$.

1^o Supposons que l'on ait tout d'abord $\frac{V_b}{V_a} < n$.

En admettant que le composé formé ne soit pas dissocié dans la liqueur, V_b se combine à une quantité du corps A égale à $\frac{V_b}{n}$ pour donner un volume de composé égal à $V_b \left(1 + \frac{1}{n}\right) K$. Je désigne par K un coefficient de contraction aisé à calculer, et j'admets que le changement de volume observé en mélangeant V_a et V_b est dû uniquement à la formation du composé et nullement à la dissolution. On aura donc, en exprimant que la masse de la substance reste invariable,

$$V_b \left(1 + \frac{1}{n}\right) K d_c = V_b d_b + \frac{V_b}{n} d_a,$$

d'où

$$K = \frac{d_b + \frac{d_a}{n}}{d_c \left(1 + \frac{1}{n}\right)}.$$

Il reste libre dans la liqueur un excès du corps A dont le

volume est $V_a - \frac{V_b}{n}$, et le volume total V sera donc représenté par l'équation

$$V = \left(V_a - \frac{V_b}{n} \right) + V_b \frac{d_b + \frac{d_a}{n}}{d_c}.$$

Si, d'autre part, nous écrivons que la masse de la dissolution est égale à la somme des masses des liquides mélangés, nous aurons la deuxième relation

$$Vd = V_a d_a + V_b d_b.$$

De ces deux équations on tire

$$Vd_b = V_a d_b + (Vd - V_a d_a) \left(\frac{d_b + \frac{d_a}{n}}{d_c} - \frac{1}{n} \right),$$

d'où

$$(3) \quad d = K_1 + K_2 V_a,$$

K_1 et K_2 étant des coefficients constants, différents de ceux que nous avons obtenus dans le cas I.

Ainsi, la densité observable d de la dissolution varie comme les ordonnées d'une droite dont les volumes variables V_a du corps A seraient les abscisses.

2° Supposons maintenant que l'on ait $\frac{V_b}{V_a} > n$.

Un volume de B égal à $n V_a$ se combine au volume V_a de A pour donner un volume $V_a (1+n) K$ de composé, et il reste libre en dissolution ou faisant fonction de dissolvant un volume de B égal à $V_b - n V_a$. A l'aide d'un raisonnement semblable au précédent, on verrait que l'on a pour le volume V de la dissolution

$$V = (V_b - n V_a) + V_a (1 + n) K,$$

et pour sa masse

$$Vd = V_a d_a + V_b d_b.$$

Ces deux équations conduisent à l'expression de la densité d

$$(4) \quad d = K'_1 + K'_2 V_a.$$

Encore dans ce cas, la densité est représentée par les ordonnées

d'une droite dont les abscisses sont les diverses valeurs du volume V_a du corps A contenu dans le mélange.

Ces deux droites se coupent en un point pour lequel $\frac{V_b}{V} = n$, de telle sorte que le point d'intersection fait connaître le rapport suivant lequel les deux corps A et B se combinent. Jusqu'ici, les résultats sont analogues à ceux que présentait la discussion du cas I, et si maintenant c'est la densité d et non plus l'inverse de la densité $\frac{1}{d}$ qui est représentée par une droite, cela tient à la manière différente dont sont faites les liqueurs considérées, au changement de variable que nous avons fait pour représenter la composition des dissolutions actuelles.

Mais il y aura une différence capitale entre les cas I et II dès que le composé formé sera susceptible d'être dissocié en dissolution, et c'est ainsi que le phénomène se passera le plus souvent, car les éléments des composés dissous ne sont pas toujours unis par des affinités aussi fortes que le potassium et le chlore du chlorure de potassium. Dans le premier cas, malgré la dissociation, le point anguleux existera sur les arcs de courbe qui représentent la variation de $\frac{1}{d}$; le fait est analogue à celui que nous avons étudié pour les dissolutions de sucre et de potasse. Dans le deuxième cas, au contraire, le point anguleux disparaîtra dès que le composé formé sera dissocié dans la dissolution.

En effet, quelle que soit la proportion suivant laquelle les deux corps A et B soient mélangés, on peut dire qu'une certaine partie, étant dans le rapport qui correspond à la saturation exacte, se trouve diluée dans un excès de l'un des corps, et par suite le composé formé est dissocié en partie. Si les deux corps A et B sont miscibles en toute proportion, il faut admettre qu'ils se dissolvent réciproquement et que le composé formé C jouit de la même propriété vis-à-vis de A et de B. On voit en définitive que l'état de dissociation variera d'une manière continue avec la proportion des corps mis en présence, et l'on n'aperçoit pas la possibilité de deux fonctions

différentes pour représenter la variation de l'état d'équilibre d'après l'étude expérimentale d'une propriété physique de la dissolution.

C'est ainsi que les densités des mélanges d'alcool et d'eau déterminées avec grand soin par Gay-Lussac sont représentées par les ordonnées d'une courbe régulière dépourvue de points anguleux, les abscisses étant les volumes d'alcool pur contenus dans un volume constant $V = 100$ de mélange alcoolique. Dans ces conditions, la recherche de l'état d'équilibre apparaît comme indéterminée. On pourra quelquefois le résoudre en examinant diverses propriétés physiques de la dissolution, ainsi que je l'ai montré en étudiant la dissolution d'acide tartrique dans l'eau. Mais le plus souvent la solution du problème dépendra d'une hypothèse. Par exemple, pour déterminer le composé qui peut prendre naissance dans la dissolution alcoolique, certains physiciens ont supposé que l'alcool et l'eau se saturaient exactement quand ils étaient mélangés dans la proportion qui présente la *contraction maximum*. A 15° , le phénomène a lieu pour $V_a = 52,3$, V_e (eau) $= 47,7$, et l'on trouve $V_c = 96,35$. D'après cette hypothèse, le composé d'alcool et d'eau aurait pour formule $C^4H^{10}O, 3H^2O$.

Une hypothèse différente conduirait à admettre l'existence d'un autre composé. En particulier, si nous supposons qu'une très petite quantité d'eau mise dans l'alcool se combine intégralement pour donner le composé considéré, s'il en est de même lorsqu'une petite quantité d'alcool est versée dans une masse d'eau considérable, nous devons admettre que les tangentes à la courbe représentant les densités des solutions alcooliques pour les points $V_a = 0$, $V_e = 0$, ne sont autre chose que les deux droites théoriques dont on constaterait l'existence s'il n'y avait pas de dissociation dans les liqueurs. Le point d'intersection de ces deux droites fait connaître le rapport n suivant lequel l'alcool et l'eau se combinent. Cette nouvelle hypothèse conduit à admettre l'existence dans la liqueur du groupement ou de l'hydrate $(C^2H^4O)^n + H^2O$.

Ces considérations montrent comment le travail que j'ai fait en prenant pour point de départ l'étude de la variation du pouvoir rotatoire spécifique peut être généralisé et être repris sur l'examen d'une autre propriété physique telle que la densité, le pouvoir réfringent, le pouvoir rotatoire magnétique, etc.... L'avantage que m'a paru présenter le pouvoir rotatoire spécifique, c'est d'éprouver, dans certains cas, des variations considérables, faciles à observer et à mesurer, permettant par suite une discussion plus précise des faits étudiés.

En résumé, voici les points principaux que je crois avoir établis :

1° La loi de l'invariabilité du pouvoir rotatoire spécifique, jadis énoncée par Biot, en s'appuyant sur des considérations théoriques et sur un petit nombre d'expériences, doit être admise comme loi limite, malgré les travaux de Landolt qui avaient conduit à l'abandonner.

2° La variation du pouvoir rotatoire spécifique d'un corps actif dissous décele une modification de la molécule active, une véritable réaction chimique, dont la dissolution est le siège.

3° En considérant des séries de liqueurs titrées comme celles que nous avons examinées, la courbe qui représente la variation du pouvoir rotatoire spécifique doit présenter un ou plusieurs points anguleux, qui permettent de déterminer la constitution des composés nouveaux qui prennent naissance dans la dissolution.

4° A mesure que l'on étend la dissolution, la variation du pouvoir rotatoire spécifique d'un composé dissociable permet de déterminer la loi numérique suivant laquelle se dissocie le composé lorsque l'on fait varier la concentration des liqueurs.

5° Les mesures importantes de Biot et de M. Gernez confirment d'une manière heureuse les considérations déduites des théories de Biot, lorsqu'on les complète et qu'on les discute, en admettant que les dissolutions sont le siège de phénomènes de dissociation.

6° La loi de dissociation qu'indique la discussion des expériences de Biot sur l'acide tartrique dissous peut s'appliquer vraisemblablement à un très grand nombre de cas, et cette loi présente des analogies remarquables avec les résultats fournis par l'étude des exemples de dissociation les mieux connus.

Qu'il me soit permis, en terminant, de témoigner ma profonde reconnaissance à M. Pionchon, professeur de physique à la Faculté des sciences de Bordeaux, qui a mis à ma disposition les ressources de son laboratoire et m'a encouragé de ses conseils.

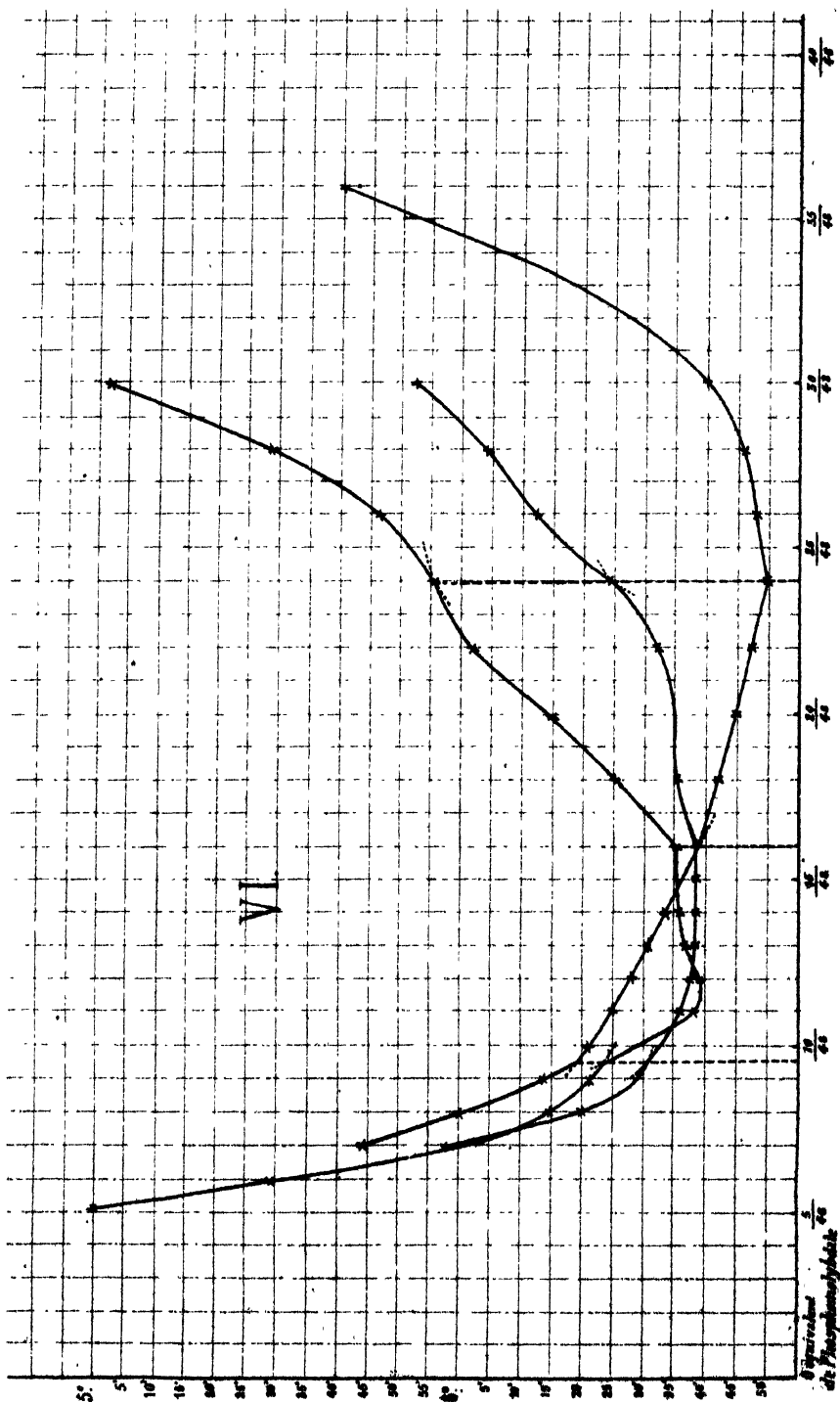
TABLE DES MATIÈRES

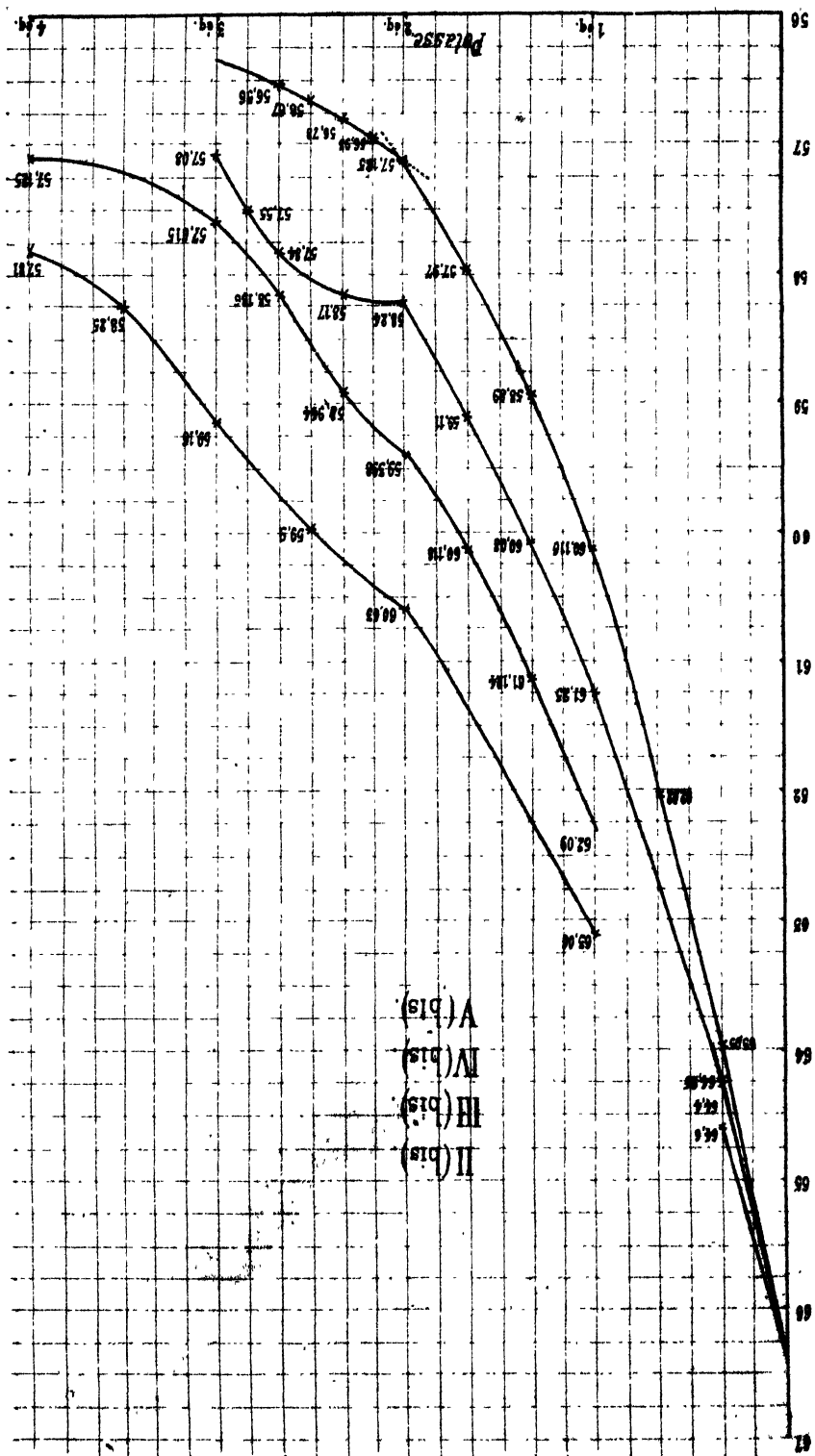
Liste des présidents et vice-présidents de la Société de 1853 à 1892.

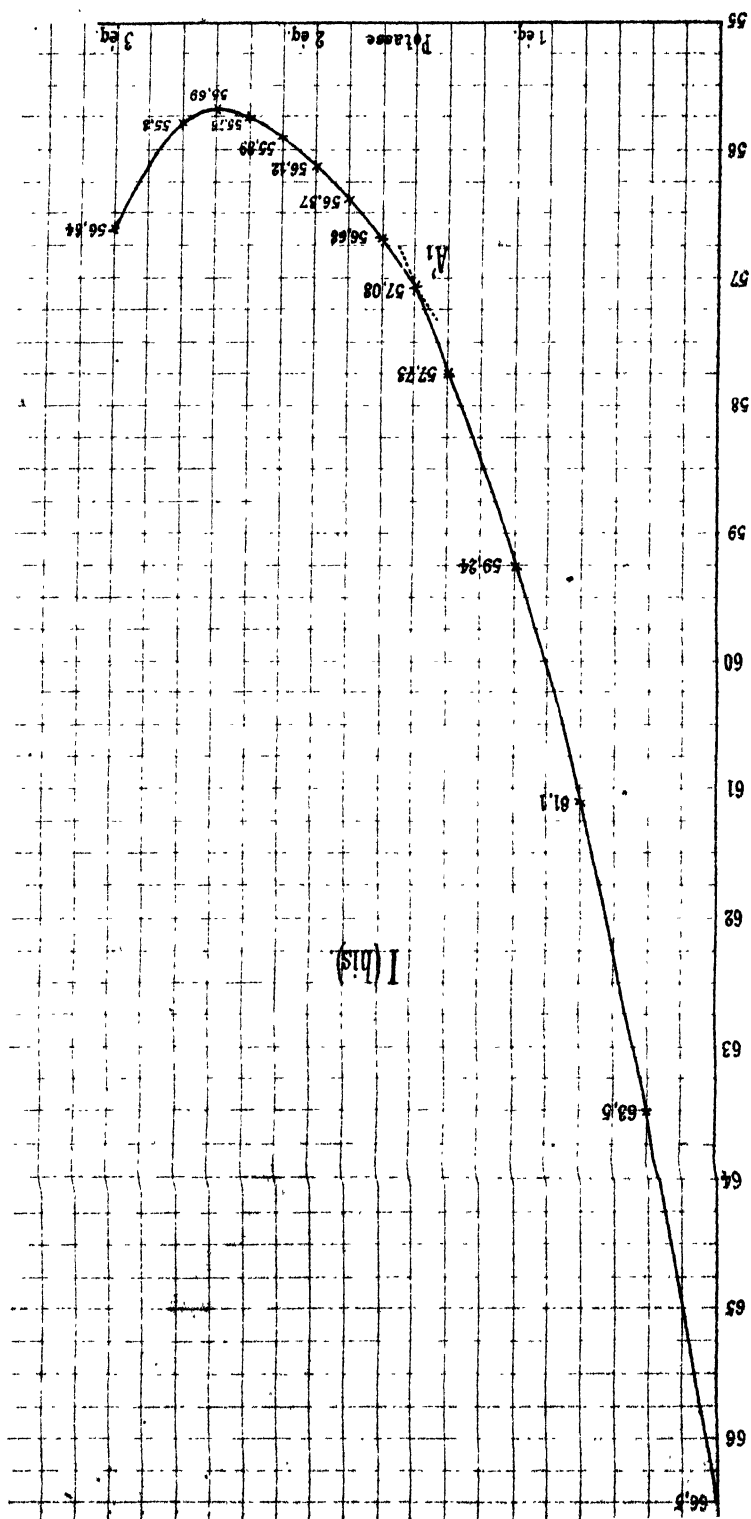
Liste des membres de la Société pour l'année 1892-93.

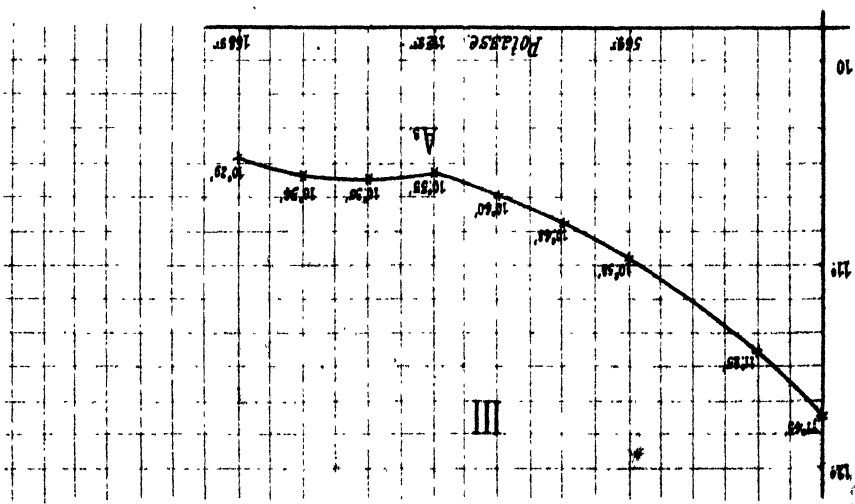
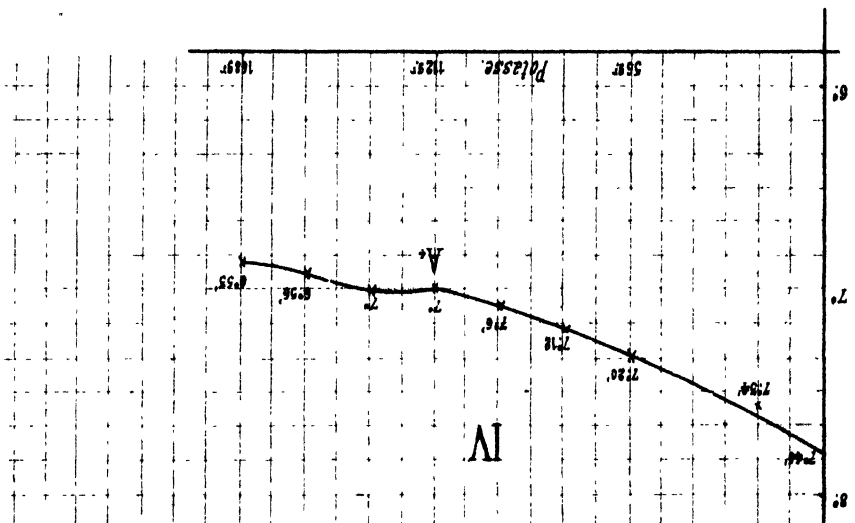
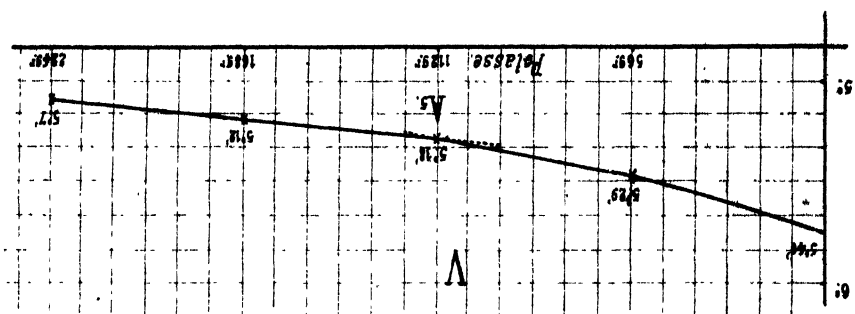
Extrait des Procès-verbaux des séances. — Années 1891-92..... 1

B. ÉLIE. — La fonction vectorielle et ses applications à la physique.....	1
G. RAYET. — Recherches sur la répartition moyenne des pluies dans le département de la Gironde.....	139
CARY-MANTRAND. — Dosage de l'alcool méthylique et des méthylènes commerciaux (méthode de M. C. Bardy) ..	157
G. BRUNEL. — Note sur le nombre des sommets des courbes planes rationnelles d'ordre n	167
D^r P. CARLES. — Les dérivés tartriques du vin	177
L'abbé ISSALY. — Optique géométrique. — Étude relative à deux rayons géométriques particuliers assimilables à ceux que la nature produit soit dans la simple, soit dans la double réfraction.....	231
J. LABORDE. — Sur le dosage du sulfure de carbone dissous dans l'eau.....	281
G. RAYET. — Notice sur la vie et les travaux de J.-J.-B. Abria.	301
A. AIGNAN. — Sur le pouvoir rotatoire spécifique des corps actifs dissous	331









COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE

DE LA GIRONDE

OBSERVATIONS PLUVIOMÉTRIQUES

ET THERMOMÉTRIQUES

de Juin 1891 à Mai 1892

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE

Bureau.

Président : M. G. RAYET, directeur de l'Observatoire.

Vice-Présidents : { M. BAYSSELLANCE, Ingén^r des const. navales en retraite.
M. HAU TREUX, directeur des mouvem^{ts} du port en retraite.

Secrétaire général : M. LESPIAULT, doyen de la Faculté des Sciences.

Secrétaire : M. BELLOCQ, inspecteur primaire honoraire.

Membres.

MM. BERT, conservateur des forêts.

BONNET, chef de cabinet du Maire de Bordeaux.

BOUTIRON, ingénieur des mines.

BRONQUI, inspecteur primaire.

BRUNEL, professeur à la Faculté des Sciences.

CHAMINADE, inspecteur primaire.

DELASSASSEIGNE, inspecteur des forêts.

DESCOMBES, ingénieur en chef des ponts et chaussées en retraite.

DROGUET, directeur des Postes et Télégraphes en retraite.

FIGUIER, professeur à la Faculté de Médecine.

GAYON, directeur de la Station agronomique, professeur à la Faculté des Sciences.

JAQUEMET, inspecteur général des ponts et chaussées en retraite.

LASSAQUE, inspecteur primaire.

LAYET, professeur à la Faculté de Médecine.

LEVIEUX, vice-président du Conseil d'hygiène.

MALHERBE, inspecteur primaire.

MERGET, professeur à la Faculté de Médecine en retraite.

MIGNÉ, inspecteur primaire.

PIONCHON, professeur à la Faculté des Sciences.

ROTOËS, inspecteur primaire.

ROUMESTAN, inspecteur d'Académie.

SENDRES, inspecteur primaire.

VASSILLIÈRE, professeur départemental d'agriculture.

OBSERVATIONS PLUVIOMÉTRIQUES

ET THERMOMÉTRIQUES

FAITES DANS LE DÉPARTEMENT DE LA GIRONDE

de Juin 1881 à Mai 1892.

NOTE DE M. G. RAYET

Président de la Commission météorologique départementale.

I. — Observations pluviométriques.

Les observations pluviométriques qui se poursuivent dans la Gironde depuis le mois de juin 1881, et qui ont été organisées par la Commission météorologique départementale, ont été continuées cette année encore avec les instruments adoptés dès l'origine et les mêmes règles ont été suivies par les observateurs. Les résultats obtenus dans la période que je dois résumer ici sont donc entièrement comparables à ceux des années antérieures et seront sans difficultés rapprochés de tous les précédents. Cette continuité dans les méthodes d'observations ne pouvait s'obtenir que sous la direction d'une Commission qui, comme la Commission météorologique de la Gironde, a déjà presque trente ans d'existence ininterrompue et a toujours affirmé sa vitalité par une série d'importants travaux.

Comme je m'y étais engagé l'an dernier, j'ai, pendant l'hiver, soumis à une discussion d'ensemble les observations pluviométriques faites dans la Gironde du 1^{er} décembre 1881 au 30 novembre 1891; ce travail, qui a exigé des calculs assez laborieux, a été publié cette année même dans les *Mémoires de la Société*

des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (1), qui a bien voulu ouvrir ses volumes au président de la Commission météorologique.

De ce travail je ne retiendrai ici qu'une conclusion. Le mode de distribution de la pluie dans le département de la Gironde est invariable, que les années soient sèches ou pluvieuses, que les orages soient fréquents ou peu nombreux. Comme conséquence, il résulte de là que le rapport entre les quantités de pluie qui sont recueillies dans deux localités voisines est constant ou presque constant. Il a donc été possible de supprimer quelques postes à partir du mois de décembre, et de réduire ainsi le nombre des stations de 41 à 35. Dans les stations maintenues, les observations devront d'ailleurs être poursuivies pendant une série d'années pour arriver enfin à une connaissance aussi exacte que possible de la quantité moyenne de pluie qui caractérise le climat des rives du golfe de Gascogne et de la répartition de ces pluies entre les différentes saisons et même entre les divers mois.

La solution de cette question est la seconde partie des recherches que la Commission s'était proposées dès l'origine et depuis sa réorganisation en 1881. Quelques années sont indispensables pour cela.

La comparaison des quantités de pluie mesurées, en 1891-1892, dans les stations voisines montre que le service pluviométrique est toujours dans des conditions correctes et que les collaborateurs de la Commission continuent à faire preuve du plus grand zèle et d'un complet dévouement. L'exactitude de nos observations est aujourd'hui connue de tous et c'est avec confiance qu'elles peuvent être discutées par les météorologistes.

Les observations ont, comme l'année dernière, été faites d'une manière régulière pendant les mois de septembre et octobre. Je suis certain qu'il en sera de même cette année.

(1) *Recherches sur la répartition moyenne des pluies dans le département de la Gironde*, par M. G. Rayet. — *Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 4^e série, tome III.

Les modifications introduites dans le service en 1891-1892 sont toutes relatives à des changements de personnes; elles ont été signalées dans le rapport administratif présenté à la Commission météorologique en février dernier.

Les tableaux placés à la suite de cette note renferment le résumé des observations faites, à huit heures du matin, dans trente-cinq stations de la Gironde; elles mettent en complète évidence le caractère général des pluies d'hiver et font connaître tous les détails de la distribution des pluies entre le 1^{er} juin 1891 et le 31 mai 1892.

Suivant la méthode adoptée en 1871 par M. Belgrand, et déjà employée dans les rapports précédents, les observations sont publiées jour par jour. Seulement, les nécessités de l'impression ont obligé à ne donner ces observations journalières qu'au millimètre près, en conservant dans les totaux mensuels le chiffre exact de la quantité d'eau, notée chaque fois au dixième de millimètre à l'aide des pluviomètres de l'Association Scientifique, pluviomètres dont la surface est de quatre décimètres carrés. Un zéro placé dans les tableaux signifie donc que le pluviomètre a donné moins de un demi-millimètre d'eau.

Dans les pages suivantes, j'ai cherché à montrer, par une analyse rapide des phénomènes météorologiques généraux, à quelle cause on pouvait rattacher les principales périodes pluvieuses comprises entre le 1^{er} juin 1891 et le 31 mai 1892.

Été de 1891. — Pendant les premiers jours du mois de juin, une zone de basses pressions barométriques existe sur l'Océan à l'ouest de la Manche et du golfe de Gascogne, tandis que les pressions atmosphériques sont assez élevées dans le nord de l'Europe. Le vent souffle alors de l'E. ou du S E. sur la France et le golfe; le ciel est couvert. De ce minimum barométrique se détachent irrégulièrement des dépressions secondaires orageuses qui, sur la

Gironde au moins, donnent une série d'averses parfois intenses. Cette situation se prolonge jusqu'au 11 en produisant la période pluvieuse de la première décade du mois.

A partir du 11, le baromètre monte rapidement dans l'ouest de l'Europe et arrive le 12 à 770^{mm}. En même temps, les vents ont tourné au N. et le ciel s'est éclairci. Une aire de hautes pressions, une sorte d'anticyclone, se forme ainsi sur le golfe de Gascogne, la Manche, l'Angleterre, et oscille sur cette région de l'Europe jusqu'au 23 juin. Pendant toute cette période, le vent a une tendance à souffler du N. ou du N E. et le temps est sec.

Dans la journée du 23, un centre de dépression orageuse se forme subitement sur le golfe de Gascogne et le vent tourne rapidement au S O. à l'entrée de la Gironde. Il pleut dans la nuit du 23 au 24 et le 24.

Le 25, la dépression se comble sur place et le temps redevient sec.

Le 26, une bourrasque plus caractérisée se montre au S O. de l'Irlande et le vent commence à souffler du S E. et du S. dans la Gironde. L'action de la bourrasque, qui chemine peu à peu vers le N O., ne s'étend que lentement, et en Gironde il ne pleut que le 28. La pluie est orageuse et n'est forte que dans le nord du département.

En juin, il y a eu à l'Observatoire 15 jours de pluie qui ont donné 95 millimètres d'eau. La moyenne est de 71 millimètres. Juin a donc été pluvieux.

La situation atmosphérique des premiers jours de juillet est presque identique à celle des derniers jours de juin. Les pressions sont faibles en Irlande et le vent souffle du S O. sur nos côtes de l'Océan; le ciel est couvert, le temps pluvieux, mais les pluies sont très faibles et irrégulières. Elles ne prennent un peu d'intensité et de généralité que du 5 au 8, sous l'action d'une nouvelle bourrasque qui commence le 5 en Irlande et se transporte lentement vers la mer du Nord.

Le 8 juillet le vent tourne au NO. sous l'influence d'une hausse

barométrique caractérisée dans l'ouest de l'Europe et le ciel s'éclaircit. Le temps est sec, avec vents de N. ou NE. jusqu'au 15.

Du 15 au 17, une dépression barométrique orageuse parcourt la Manche et il pleut dans la Gironde, à la suite d'une série d'orages dont quelques-uns, comme celui du 16, sont d'une intensité remarquable vers l'étang de Cazaux. Du 18 au 20, une bourrasque plus caractérisée passe au NO. de l'Angleterre; mais le baromètre est très haut en Gascogne et elle ne donne que très peu de pluie dans la Gironde.

Du 26 jusqu'à la fin du mois, le baromètre reste bas sur la mer du Nord, où se montrent des centres de bourrasques, mais il atteint 765 ou 770^{mm} dans le sud-ouest de la France. Le vent souffle alors du NO., le ciel est très nuageux, on observe des ondées.

En juillet, il y a eu à Floirac 18 jours de pluie avec 41 millimètres d'eau. C'est presque la moyenne normale.

Le mois d'août est assez froid, nébuleux, sans variations bien marquées dans la situation météorologique.

Du 1^{er} au 6, de faibles dépressions atmosphériques passent sur l'Irlande, la mer du Nord et la Baltique en donnant des vents d'O. sur les côtes de France. Sur le golfe de Gascogne le temps est pluvieux; il y a quelques orages.

Du 7 au 17, le baromètre atteint 765 millimètres sur le golfe de Gascogne; la trajectoire des dépressions atmosphériques s'éloigne, et si le vent continue toujours à souffler des régions O., si le ciel est souvent couvert, il ne pleut pas.

Le 17, un centre de bourrasque bien net se montre à l'ouest de l'Irlande et s'accroît lentement, en même temps qu'il passe sur l'Angleterre et la mer du Nord dans les journées du 18 au 23. A cette bourrasque doivent être attribuées les pluies du 18 au 23.

Du 24 au 26, le temps est sec.

Le 26, la première bourrasque d'automne (baromètre à 730^{mm}) se montre sur la mer du Nord et amène un coup de vent de SO. sur la Manche. La tempête s'étend le 27 sur le golfe de Gascogne. Il pleut dans la Gironde du 27 au 29.

Les derniers jours du mois sont beaux.

Le mois d'août a donné à l'observatoire de Floirac 15 jours de pluie ayant fourni 51 millimètres d'eau. La moyenne est de 59 millimètres. Août est donc très légèrement sec.

Automne de 1891. — Le mois de septembre est le premier d'une série de mois très remarquables par leur très faible pluviosité. A partir du 1^{er}, et en France, le baromètre monte lentement et arrive bientôt à 765^{mm}; les bourrasques s'éloignent alors du golfe de Gascogne et le vent finit bientôt par tourner au N. et au NE. Le ciel devient beau, le temps est sec.

Cette situation dure jusqu'au 13. Le 13, le ciel se couvre brusquement et le 14 une dépression atmosphérique se montre sur l'Écosse; le 15, elle s'est éloignée sur la mer du Nord et le baromètre est à 770^{mm} sur le golfe de Gascogne. Cette bourrasque donne en Gironde les pluies du 13 au 15.

Du 15 au 18, le baromètre est à 770^{mm} dans le sud-ouest de la France; il descend ensuite lentement jusqu'au 20.

Le 20, une bourrasque se montre en Écosse et les jours suivants elle descend vers le SE. Il pleut du 20 au 22 dans le sud-ouest de la France.

Du 22 au 26, la pression atmosphérique est de nouveau très élevée en France et le ciel peu nuageux.

Il pleut le 26 et le 27 avec les vents d'O. amenés par le passage d'une assez forte tempête dans l'extrême nord de l'Europe.

Le 28, le ciel s'est de nouveau éclairci et le baromètre est remonté à 770^{mm}.

En septembre, le pluviomètre de l'Observatoire a donné de l'eau 15 fois, mais la quantité de pluie recueillie n'a été que de 28 millimètres, tandis que la moyenne des années précédentes est de 72 millimètres. Le mois de septembre a donc été extrêmement sec.

Quoique le nombre des jours nuageux ait été considérable et que le pluviomètre de l'Observatoire ait donné de l'eau 16 fois, le mois d'octobre est cependant sec et chaud.

Les premiers jours du mois sont caractérisés par de fortes pressions atmosphériques dans le centre de l'Europe et le passage de bourrasques au NO. de l'Angleterre. La pluie est cependant très faible jusqu'au 6. Le 6, un centre de tempête se montre à l'ouest de l'Irlande et le vent souffle immédiatement avec force du S. sur les côtes ouest de France et sur la Manche. Il pleut les 6, 7 et 8 sur le golfe de Gascogne pendant que la tempête marche au NE. Le 9, nouvelle dépression à l'ouest de l'Angleterre, retour des vents au S. et nouvelles pluies les 9 et 10. Le 11, troisième bourrasque avec chutes d'eau les 11 et 12. Le 13, quatrième bourrasque et nouvelles averses.

Après le passage de ces quatre bourrasques successives, formant une sorte de famille, la trajectoire des tempêtes, qui continuent à passer au nord de l'Europe, s'éloigne un peu de nos côtes de Gascogne et la pluie cesse jusqu'au 20.

Du 20 au 23, vent de SO. fort sur la Manche et pluie dans le SO. de la France. Puis un jour d'acalmie.

Du 24 au 27, une nouvelle tempête (740^{mm}) passe directement du golfe de Gascogne au golfe du Lion. Comme cela est presque de règle dans les cas analogues, elle verse des quantités d'eau considérables sur toute la vallée de la Garonne.

A partir du 27, le baromètre monte très rapidement dans le nord de l'Europe, le vent tourne au N. et le temps reste sec.

En octobre, 16 jours de pluie avec 68 millimètres d'eau. La moyenne est de 88 millimètres; octobre est un peu sec.

Pendant la première semaine de novembre, une sorte d'anticyclone, avec hauteurs barométriques supérieures à 770^{mm}, existe sur le nord et le centre de l'Europe. En France le vent souffle du N. ou du NE., le ciel est peu nuageux, le temps sec, le thermomètre baisse rapidement et les premières gelées se produisent. Le froid dure jusqu'au 9, mais dès le 8 une baisse barométrique commence en Irlande, elle s'accroît les jours suivants, et le 11 un cyclone (baromètre à 730^{mm}) a son centre sur la mer d'Irlande. Il marche au NO. et est suivi le 13 d'une nouvelle tempête dont

le centre traverse la Manche du SO. au NE. Ces deux tempêtes produisent la série des pluies du 9 au 17.

Du 18 au 23, le temps est variable et quoique le vent reste au SO. les pluies sont irrégulières et, en général, faibles.

Le 23 et le 24, les chutes d'eau sont un peu plus intenses par suite du passage de faibles dépressions sur le nord de l'Espagne.

Les derniers jours du mois coïncident avec le passage d'une tempête sur le nord-ouest de l'Europe, mais les pluies sont peu abondantes dans le département de la Gironde.

En novembre, il y a eu 19 jours de pluie avec 58 millimètres d'eau. La pluviosité moyenne est de 80 millimètres. Novembre est donc sec.

Hiver 1891-1892. — Pendant toute la première quinzaine de décembre, l'état météorologique de l'Europe reste très constant; il se caractérise par d'assez hautes pressions atmosphériques en Espagne et le passage rapide d'une suite non interrompue de bourrasques sur l'Irlande, la mer du Nord et la Baltique. Dans ces conditions le vent souffle, parfois assez fort, du SO. ou de l'O. sur les côtes du golfe de Gascogne et on observe de fréquentes averses dans la vallée inférieure de la Gironde. Parmi ces tempêtes, les plus importantes sont celles de 3 au 5, celle du 10 au centre de laquelle le baromètre descend à 709^{mm}, et enfin celle du 16.

Toutefois, à partir du 13, une hausse barométrique importante se produit en Espagne où le baromètre atteint 770^{mm} le 14 et 775^{mm} le 15. La trajectoire des bourrasques se trouve alors repoussée au nord des côtes de l'Écosse, le ciel s'améliore et le temps devient sec. Le 17 décembre, la zone des pressions supérieures à 770^{mm} couvre l'Angleterre, la Suède et la Norvège; le vent tourne au N. et au NE. et la température, qui avait été très douce jusque-là, se refroidit brusquement. A Bordeaux le thermomètre descend à — 5°,2 le 20 et le 21. L'anticyclone se maintient sur le centre de l'Europe jusqu'au 24, et pendant toute cette

période l'abaissement de température reste très sensible. Dans la Gironde il y a absence de pluie du 17 au 23 décembre.

A partir du 24, le baromètre baisse en Irlande et le 26 une tempête de S O. aborde l'Angleterre. Le vent est revenu au S. dans la journée du 23 et la pluie a aussitôt commencé. A la tempête du 26 succède, presque sans accalmie, la bourrasque du 29 et du 30. Il pleut jusqu'à la fin du mois.

Pendant le mois de décembre, il y a eu 24 jours de pluie; mais la quantité d'eau mesurée au pluviomètre n'est cependant que de 48^{mm}, inférieure de 20^{mm} à la moyenne normale.

Les premiers jours de janvier 1892 sont assez beaux, avec hautes pressions de 770^{mm} à l'ouest de la France et vents de N. ou de N E. sur le golfe de Gascogne; il gèle du 2 au 6; mais, à partir du 5, le baromètre baisse en Angleterre et le midi de la France retombe sous le régime des vents de S O. à N O. avec grains et pluie. Une première tempête passe au nord de l'Europe du 6 au 8; elle est suivie d'une série de bourrasques, peu intenses à la vérité, qui passent sur la Manche du 9 au 11, puis sur l'Espagne du 13 au 14. Pendant cette période, le vent souffle en général du N. et la température se maintient un peu basse.

Du 15 au 19, un centre de dépression atmosphérique existe à l'ouest des côtes de France, et comme le baromètre est élevé dans le centre et le nord-est de l'Europe, les vents soufflent du N E. sur le golfe de Gascogne, mais cependant le ciel ne s'éclaircit que lentement; il tombe encore quelques pluies dans la Gironde jusqu'au 19. Du 20 au 22, le temps est sec.

A partir du 24, le baromètre remonte rapidement dans l'ouest et le sud-ouest de l'Europe, la trajectoire du centre des bourrasques se transporte à l'extrême nord de la Norvège et le temps reste beau jusqu'à la fin du mois.

Quoiqu'il y ait eu en janvier 23 jours de pluie, la quantité d'eau tombée à l'Observatoire n'est cependant que de 47 millimètres, tandis que les années précédentes donnent une moyenne de 74 millimètres. Janvier est donc encore un mois très sec.

Le mois de février est en général assez beau dans le sud-ouest

de la France; février 1892 a, au contraire, donné une quantité anormale de pluie répartie sur un nombre de jours qui n'est pas excessif.

Une première tempête se montre le 1^{er} au N O. de l'Irlande et descend rapidement vers la mer du Nord, tandis qu'un centre de dépression secondaire se forme sur le golfe de Gènes; cette tempête est accompagnée de chutes d'eau très abondantes dans le bassin de la Gironde pendant les journées des 2, 3 et 4. Le 4, nouvelle bourrasque de S O. sur le nord de la France.

Cependant, à partir du 7, le baromètre monte dans l'ouest et arrive bientôt à 770^{mm} et 775^{mm} et les hautes pressions s'étendent peu à peu sur la France, l'Angleterre et le centre de l'Europe. En même temps, le ciel s'est éclairci et il fait sec du 9 au 15. Il y a une période de gelées du 10 au 15.

Du 14 au 15, une baisse de 20 millimètres se produit sur le nord de la France, et dans les jours qui suivent une dépression atmosphérique traverse lentement la Manche et la mer du Nord. Une nouvelle dépression se montre le 19 à l'ouest du golfe de Gascogne, remonte vers l'Irlande où elle reste stationnaire jusqu'au 25, l'anticyclone existant en Russie ne lui permettant pas sa marche normale vers l'Est; elle finit même par rétrograder vers l'Espagne. Les vents tournent alors du S E. au N E.; la pluie cesse à partir du 24 et le ciel reste beau jusqu'à la fin du mois.

En février, le nombre de jours de pluie est, à Bordeaux, de 19; mais les premiers jours du mois ont donné des averses très intenses et la quantité d'eau recueillie au pluviomètre s'élève à 82 millimètres, dépassant la moyenne de 30 millimètres.

Printemps de 1892. — Pendant les premiers jours de mars, les hautes pressions qui existaient sur la Russie depuis le milieu de février s'étendent à tout le nord de l'Europe, tandis que le baromètre reste bas en Espagne. Comme conséquence, les vents soufflent en France du N E. ou du N., le ciel est beau et la température s'abaisse, le froid devient même assez intense du 3 au 7. Cette situation, et la période de beau temps, se maintient jus-

qu'au 8. A cette date, une bourrasque se montre au nord de l'Écosse et se transporte peu à peu vers le centre de l'Europe. Sous son action, les vents tournent à l'O. et au N O. et il pleut dans la Gironde entre le 8 et le 10.

Dès le 11, une dépression existe à l'ouest de la France, et les jours suivants elle remonte vers l'Irlande. On doit attribuer à son action les pluies du 12 au 15.

A partir du 15 mars, hausse barométrique rapide dans tout le centre de l'Europe et en France. Un anticyclone se forme bientôt en Allemagne, le vent tourne au N E., le temps est sec, le ciel beau jusqu'au 23 ou au 24. Les bourrasques apparaissent alors, d'abord au nord de l'Europe, puis à la latitude de l'Irlande, puis, le 27, sur le golfe de Gascogne, pour traverser la France du N O. au S E. et sévir sur la Méditerranée. Il pleut dans la Gironde du 26 au 30, d'abord par des vents de S E., puis par des vents de N E. ou de N. Depuis le 28, un centre de fortes pressions atmosphériques existe en Irlande et en Angleterre.

A Floirac, nous avons compté en mars 22 jours de pluie avec 53 millimètres d'eau, ce qui est moins que la moyenne.

Les fortes pressions atmosphériques qui existaient à la fin de mars sur l'Angleterre s'avancent peu à peu vers le centre de l'Europe et le temps est beau pendant les premiers jours d'avril. Toutefois, à partir du 5, quelques dépressions secondaires passent sur le nord de l'Espagne et donnent des pluies irrégulières dans la vallée de la Gironde. Cette situation se prolonge jusque vers le 12.

Du 12 au 17, le baromètre est bas sur toute l'Europe, qui se trouve traversée par une série de dépressions atmosphériques secondaires qui causent dans le sud-ouest de la France des pluies irrégulières et de faible importance tombées par des vents variables.

A partir du 17, la situation météorologique se modifie brusquement, le baromètre monte rapidement en Angleterre et en Russie le vent tourne à l'ONO. et au N O.; le ciel s'éclaircit. Du 19 au 20, la hausse barométrique fait de nouveaux progrès dans l'ouest de

la France et la pression atteint 775^{mm} sur le golfe de Gascogne. Un courant d'air froid descend sur la France et le ciel devient tout à fait beau. Du 17 au 20, il y a eu dans la Gironde des gelées désastreuses pour la vigne, dont la végétation était particulièrement avancée après l'hiver peu rigoureux que nous venions de traverser.

La période de beau temps et de froid continue jusqu'au 27 avril. Le 28, un centre de dépression apparaît brusquement sur la mer du Nord, le ciel se couvre et la pluie commence. Il pleut jusqu'à la fin du mois. •

Pendant le mois d'avril, il y a eu à l'Observatoire 13 jours de pluie, qui ont donné 44 millimètres d'eau, soit 20 millimètres de moins que la moyenne.

Le mois de mai a encore été plus sec que les précédents. Pendant les premiers jours, le baromètre se maintient à une hauteur assez grande dans le nord et le nord-ouest de l'Europe, tandis qu'une série de dépressions atmosphériques passent directement du golfe de Gascogne à la Méditerranée en donnant de la pluie dans le bassin de la Garonne.

Cette situation dure jusque vers le 5 mai, époque à partir de laquelle le baromètre monte dans l'Ouest, et cette hausse amène une suite de beaux jours qui ne sont troublés que par la pluie accidentelle du 11 au 12.

Du 11 à la fin du mois, la pression atmosphérique se maintient à 765^{mm} ou 770^{mm} sur le golfe de Gascogne, et dans le sud-ouest de la France le beau temps est à peine troublé par les quelques bourrasques qui passent au nord de l'Angleterre.

En mai, il n'y a que 10 jours de pluie : la quantité d'eau rassemblée dans le pluviomètre n'est que de 22 millimètres, soit le tiers de la moyenne normale des années précédentes.

La période de juin 1891 à mai 1892, objet de ce rapport, se caractérise par une sécheresse très remarquable et presque continue. Les mois de juin 1891 et février 1892 ont seuls donné une quantité de pluie supérieure à la moyenne normale et cela quoique le nombre de jours de pluie n'ait été pas été excessif. Il

faut également noter que l'année actuelle succède à une année qui avait déjà été sèche et qu'il est par suite très naturel de voir le débit des sources diminuer dans une proportion notable et quelques puits manquer d'eau.

La répartition du nombre de jours de pluie entre les divers mois et les diverses saisons, ainsi que la comparaison de ces nombres avec la moyenne des 11 années de 1880 à 1890, fait l'objet du tableau suivant :

NOMBRE MOYEN DE JOURS DE PLUIE		NOMBRE DE JOURS DE PLUIE en 1891-92	
Juin.....	17	15	
Juillet.....	18	18	48
Août.....	12	15	
Septembre....	14	15	
Octobre.....	19	16	50
Novembre....	20	19	
Décembre....	22	24	
Janvier.....	19	23	66
Février.....	15	19	
Mars.....	15	22	
Avril.....	19	13	45
Mai.....	18	10	
	203	209	

L'été et l'automne de 1891 ont été normaux au point de vue des jours de pluie. L'hiver a été pluvieux. Le printemps au contraire est très beau dans son ensemble, surtout en avril et en mai.

Il faut noter que dans le tableau précédent on a compté comme jours de pluie tous ceux où le pluviomètre a indiqué une quantité, même minime, d'eau. Souvent cette eau provient simplement d'un dépôt de rosée, et si l'on ne comptait comme jours de pluie que ceux où de la pluie est réellement tombée de nuages, on arriverait à des nombres très sensiblement moindres.

Le tableau suivant qui résume, par saisons et pour l'année entière, les observations pluviométriques de la Gironde, fait ressortir les mêmes caractères pour la période de juin 1891 à mai 1892.

RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS PLUVIOMÉTRIQUES DE LA GIRONDE de Juin 1891 à Mai 1892.

STATIONS	OBSERVATEURS	ÉTÉ 1891	AUTOMNE 1891	HIVER 1891-92	PRINTEM. 1892	ANNÉE
		mm	mm	mm	mm	mm
La Coubre.	Les guetteurs du sémaphore	122,5	199,8	220,0	85,5	627,8
Pharo de Grave.	MM. Valeille et Tascon, gardiens...	178,5	278,6	247,7	98,3	798,1
Soulac.	M. Charron, brig. forest....	181,8	244,7	247,5	89,5	713,0
Saint-Nicolas.	M. Pilon, brig. forestier....	187,5	248,3	200,2	92,8	618,8
L'Alexandre.	M. Eymat, garde forestier...	224,8	207,2	"	"	"
Phares d'Hourtin.	M. Labrousse, maître des phares	186,9	200,9	284,4	96,4	768,6
Gressier.	M. Dezès, garde forestier...	210,5	501,3	338,7	135,3	880,7
La Salie.	M. Ladouceur, garde forest.	201,0	181,7	209,7	119,5	861,9
Grand-Mont.	M. Ducourret, brig. forest.	194,4	270,8	334,2	120,7	920,1
Moutchic.	M. Barraud, brig. forest....	202,7	244,9	304,8	111,8	864,2
Gleize-Vieille.	M. Nohide, brig. forestier...	197,3	214,7	337,8	"	"
Le Porge.	M. Bachon.....	207,7	201,0	321,9	137,8	867,9
Arès.	M ^{me} Lekaou, pharmacien....	254,5	212,4	308,6	123,8	903,8
Piquey.	M. Dignau, brig. forest....	237,3	177,9	256,5	134,5	806,2
Arcachon.	M. Gallerand, jard. du Casino.	260,2	226,4	275,1	145,5	907,2
Cazaux.	M. Castéra, vétérinaire....	379,3	213,6	312,5	147,5	1052,8
Saint-Julien.	M. Robert, instituteur	214,8	192,2	263,2	85,2	753,4
Sainte-Hélène.	M. Gouille, instituteur	196,8	232,7	380,5	110,6	870,6
Audenge.	M. Gassian, ex-instituteur.	216,8	179,8	408,9	246,5	1040,0
Belin.	M. Rosié, greffier de la just. de paix.	211,2	172,1	253,3	178,3	814,9
Saint-Savin.	M. Dubourdieu, instituteur ..	192,9	185,6	"	"	"
Cavignac.	M. Ellie, ingénieur.....	214,8	226,8	235,4	102,8	799,3
St-André-de-Cubzac.	M. Ménard, supér. du Collège...	131,7	181,8	196,1	108,5	618,1
Bordeaux-Floirac.	Observatoire astronomique.	186,6	153,4	177,5	119,3	636,8
Talence, c. Gambetta.	M. Bouffroy, propriétaire...	205,8	196,9	208,0	115,2	725,9
Talence, jardin botanique	M. Beille, chef de culture.	209,7	177,0	209,0	154,4	747,1
Pierroton.	M. Lestage, régisseur ...	256,0	234,6	293,2	148,3	932,1
La Sauve.	École normale.....	198,2	153,7	190,9	122,6	665,4
Budos.	M. Lacoste, garde des sources.	213,4	222,5	196,2	112,3	744,4
Saint-André-du-Bois.	M. Ballereau, instituteur...	194,2	186,0	"	"	"
Machorre.	M. Thévenin, s.-dir. de la F.-École	175,5	178,0	166,8	172,7	693,0
Captieux.	M. Coutures, instituteur ..	253,9	203,3	176,1	159,3	791,6
Coutras.	M. Métérié, instituteur....	169,6	206,2	177,2	98,1	651,1
Les Églisottes.	M. Bodin, instituteur.....	174,8	220,6	238,7	94,4	722,5
Lussac.	M. Cazaret, ex-instituteur	148,4	157,5	193,7	113,1	612,7
Sauveterre.	M. Bourricaud, instituteur.	187,1	168,0	190,2	140,3	685,6
La Réole.	M. Estève, pharmacien....	145,0	118,7	"	"	"
Col-de-Fer.	M. Pourverreau, ag. des Ponts et Ch.	156,8	170,8	132,1	151,5	611,2
Grignols.	M. Bataillay, instituteur..	195,9	187,1	168,1	149,5	700,6
St-Avit-du-Moiron.	M. Pages, agent des Ponts et Chauss.	162,7	184,1	146,8	104,0	597,6

A la suite du tableau précédent je placerai le résumé, par saisons, des observations faites dans la Charente, la Charente-Inférieure, les Landes, la Dordogne et les Basses-Pyrénées par les soins des agents des ponts et chaussées ou des sémaphores.

Je suis redevable de ces observations à MM. Cunot, ingénieur, à Angoulême; Thurninger, ingénieur en chef à La Rochelle; Pettit, ingénieur en chef à Mont-de-Marsan, et à M. Laprairie, directeur des sémaphores. Que ces Messieurs veuillent bien recevoir ici l'expression des remerciements de la Commission météorologique pour l'envoi d'observations très utiles à notre discussion.

RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS PLUVIOMÉTRIQUES FAITES DANS LA CHARENTE, LA CHARENTE-INFÉRIEURE, LES LANDES, LA DORDOGNE ET LES BASSES-PYRÉNÉES.

(Juin 1891 à Mai 1892.)

STATIONS	ÉTÉ 1891	AUTOMNE 1891	HIVER 1891-92	PRINTEMPS 1892	ANNÉE
Charente.	mm	mm	mm	mm	mm
Ruffec	» »	274,3	249,0	107,0	» »
Confolens	» »	267,0	289,5	115,0	» »
Champagne.....	» »	265,8	283,5	128,4	» »
Aigre.....	» »	226,4	205,4	111,3	» »
Chabanais.....	» »	273,2	264,4	121,0	» »
Cognac.....	» »	244,5	232,3	108,0	» »
Monthron.....	» »	235,6	182,5	162,4	» »
Angoulême	» »	239,2	199,2	105,7	» »
Angoulême (poudrerie).	» »	226,7	219,6	67,9	» »
Barbezieux	» »	237,7	222,9	120,6	» »
Blanzaguet	» »	215,1	206,1	102,7	» »
Chalais	» »	219,1	212,3	108,1	» »
Lac Français.....	» »	289,3	240,0	113,9	» »
Charente-Inférieure.					
Chassiron (sémaphore).	114,0	243,5	216,8	90,0	664,3
Royan	128,0	236,0	175,0	73,0	612,0
Montguyon	144,0	209,0	240,0	98,0	691,0
Saintes	118,0	220,0	210,0	117,0	665,0
La Rochelle	75,0	145,0	196,0	52,0	468,0
Bernouet.....	130,0	182,0	201,0	106,0	619,0
Bel-Ebat	192,0	245,0	251,0	89,0	777,0
Jonzac	174,0	243,0	230,0	76,0	713,0
Landes.					
Pissos.....	218,2	243,8	307,6	150,9	920,5
Roquefort	162,7	183,6	189,2	183,8	719,3
Mont-de-Marsan ..	176,1	232,6	304,5	179,3	786,5
Tartas	236,6	234,6	297,7	214,7	983,6
Saint-Sever.....	223,0	259,4	212,4	189,4	884,2
Dax.....	236,7	277,5	279,8	216,7	1010,7
Aire	295,2	253,6	240,2	207,9	996,9
Peyrehorade	249,8	219,4	264,8	207,6	941,6
Dordogne.					
Le Pizou	140,8	160,6	155,0	90,0	546,4
Basses-Pyrénées.					
Biarritz (sémaphore).	300,3	297,7	283,4	206,5	1087,9

Les nombres du tableau précédent, comparés à ceux qui résument la quantité de pluie tombée dans les stations de la Gironde, montrent que l'accroissement de la quantité de pluie du nord au sud, signalée par les observations de notre département, se continue dans les Landes et dans les Basses-Pyrénées.

De l'ensemble des nombres publiés dans ce rapport il résulte que l'année 1891-1892 est, comme la précédente, une année sèche. Pendant l'été, et grâce à la pluviosité du mois de juin, la quantité d'eau rassemblée dans les pluviomètres dépasse un peu la moyenne normale; mais dans les autres saisons il est tombé sur le sol une quantité d'eau bien inférieure à la moyenne des années précédentes. La sécheresse a commencé en juillet 1891 et, sauf le mois de février 1892, tous les mois suivants donnent environ les 7 ou 8 dixièmes de la pluie normale. D'après les observations faites à l'Observatoire de Floirac de 1881 à 1891 il tombe en moyenne à Bordeaux 801 millimètres de pluie. Cette dernière année la quantité d'eau mesurée n'est que de 637 millimètres, soit environ les 8 dixièmes de la quantité ordinaire.

Le tableau suivant montre la comparaison de la quantité de pluie tombée à l'Observatoire du 1^{er} juin 1891 au 31 mai 1892 avec la quantité normale de pluie à Bordeaux telle qu'elle résulte des observations faites de 1848 à 1880 par M. Petit-Lafitte.

COMPARAISON

de la quantité de pluie tombée à l'Observatoire de Bordeaux (Floirac) en 1891-92 avec la moyenne normale.

ANNÉE	MOIS	MOYENNE MENSUELLE 1848 à 1880	ANNÉE 1891-92 (FLOIRAC)	RAPPORT DE 1891-92 à la moyenne	JOURS de pluie.
		mm	mm		
1891	Juin	70,7	95,1	1,34	15
—	Juillet....	45,5	41,0	0,90	18
—	Août.....	59,4	50,5	0,85	15
—	Septembre	71,8	27,8	0,39	15
—	Octobre..	88,5	67,7	0,77	16
—	Novembre.	80,1	57,9	0,72	19
—	Décembre.	68,6	48,8	0,70	24
1892	Janvier...	74,2	46,9	0,64	23
—	Février...	53,8	82,8	1,53	19
—	Mars.....	61,2	52,7	0,86	22
—	Avril.....	68,9	44,6	0,70	13
—	Mai.....	67,0	22,0	0,33	10
	Été	175,6	186,6	1,06	48
	Automne..	240,4	153,4	0,63	50
	Hiver....	196,6	177,5	0,91	66
	Printemps	192,1	119,3	0,62	45
	TOTAL.	804,7	636,8	0,79	209

A partir de juillet, tous les mois, sauf février, sont secs. On sait que la sécheresse s'est continuée jusqu'en juillet.

Les nombres de la page 16, et aussi quelques-uns des résultats des observations de la Charente-Inférieure et des Landes, ont été reportés sur la carte jointe à ce rapport et ont servi à tracer les courbes d'égale quantité de pluie qu'elles représentent. Les courbes annuelles conservent l'aspect général qu'elles avaient les années précédentes et leur forme paraît peu influencée par la quantité annuelle de pluie ou sa répartition entre les saisons. Je noterai, toutefois, dans la carte de 1891-1892 un rapprochement inusité des courbes au sud d'Arcachon, entre le poste de La Salie et l'étang de Cazaux. Ce fait est dû à une série d'orages, d'une intensité extraordinaire, qui ont éclaté le 16 juillet, entre deux heures et onze heures du matin, sur la limite extrême du département. La quantité d'eau déversée en 8 ou 9 heures est vraiment remarquable ; elle s'élève à :

	mm
La Salie.....	127,2
Cazaux.....	164,0
Piquey.....	47,1
Arcachon.....	71,5
Audenge.....	68,3
Belin.....	51,0
Captieux.....	54,2
Budos.....	34,0

La zone parcourue par la trombe d'eau est certainement limitée, mais le phénomène était d'une intensité extraordinaire. A Cazaux on a recueilli en 8 heures les quinze centièmes de la quantité d'eau répondant à l'année entière.

Les conclusions à déduire de la période actuelle sont les mêmes que celles formulées dans les rapports antérieurs :

1° Dans la partie de la Gironde comprise entre le fleuve et l'Océan, la quantité de pluie croît rapidement du nord au sud et cette croissance se prolonge jusqu'aux Pyrénées. Le rapport de la

quantité de pluie mesurée à la pointe de Grave et à Cazaux est celui de 8 à 10 ;

2° Il y a un maximum de pluie sur la ligne de partage des eaux entre l'Océan et la Garonne ;

3° Un minimum relatif de pluie existe sur les rives de la Gironde et de la Garonne ;

4° Enfin il y a aux environs de La Réole et dans la partie inférieure de la vallée de l'Isle deux régions sèches marquées.

A latitude égale, la chaîne des Dunes paraît toujours accumuler la pluie dans les stations qu'elle protège directement des vents de l'Océan ; ceci résulte du tableau suivant :

QUANTITÉ D'EAU RECUEILLIE EN 1891-92			
SUR LES BORDS DE L'OcéAN		EN ARRIÈRE DES DUNES	
	mm		mm
Saint-Nicolas.....	813,3	Grand-Mont	920,1
Phare d'Hourtin.....	768,6	Moutchic	864,3
Gressier.....	880,7	Le Porge	867,9
La Salie	861,9	Cazaux.....	1032,8
Moyenne...	832,4	Moyenne....	926,3

En moyenne, il tombe 100 millimètres d'eau de plus derrière les dunes.

II. — Observations thermométriques.

Les observations thermométriques ont été régulièrement faites pendant toute l'année dans les stations de Sainte-Hélène, Le Porge, Arcachon et à la ferme-école de Machorre.

A Sainte-Hélène, les thermomètres sont confiés à M. l'Instituteur Goulle, qui est un bon observateur. Au Porge, la station est dirigée par M. Bachon, très attentif à suivre les variations atmosphériques. A Arès, M^{me} Lekeu est infiniment soigneuse. Au Casino d'Arcachon, M. Gallerand poursuit avec une grande correction une série des plus intéressante. Enfin, M. Thévenin, sous-directeur de la ferme-école de Machorre, observe toujours avec le soin le plus scrupuleux et continue à initier ses élèves à la pratique des choses météorologiques.

Aux stations précédentes sont venues pendant l'année s'ajouter trois stations nouvelles : jardin botanique de la Faculté de médecine à Talence (juillet 1891); sources de Budos (décembre 1891); phare de Grave (mars 1892). Le poste de Talence est dirigé par M. Beille, chef de culture ; celui de Budos est confié à M. Lacoste, garde des sources ; au phare de Grave, les observations sont faites par MM. Valcille et Tascon, gardiens du phare.

Les observations thermométriques de toutes les stations précédentes sont faites dans des conditions d'installation correctes, avec des instruments vérifiés; elles méritent toute confiance et peuvent servir de base à une comparaison intéressante du climat des divers points de la Gironde. Je les ai déjà utilisées pour une étude sur les gelées de la fin d'avril publiée dans la *Feuille vinicole de la Gironde* des 5 et 12 mai 1892.

On trouvera à la suite de ce rapport les tableaux des températures minima et maxima obtenues chaque jour à Sainte-Hélène, Le Porge, Arès, Arcachon, Talence, Machorre, Budos, au phare de Grave et, comme terme de comparaison, à l'Observatoire de Floirac. Je rassemblerai seulement ici les moyennes mensuelles des minima et maxima de chaque station.

TEMPÉRATURES MOYENNES MINIMA ET MAXIMA

Année	Mois	St-HÉLÈNE		LE FORGE		ARÈS		ARCACHON		TALENCE		FLOIRAC		MACHORRE		BUDOS	
		Minima	Maxima	Minima	Maxima	Minima	Maxima	Minima	Maxima	Minima	Maxima	Minima	Maxima	Minima	Maxima	Minima	Maxima
1891	Juin	11,2	25,2	11,2	24,8	12,0	25,1	13,7	25,3	°	°	13,4	24,7	13,1	24,9	°	°
—	Juillet	12,3	25,5	12,7	25,3	12,9	25,0	14,9	26,4	13,2	26,7	14,6	25,4	14,2	25,3	°	°
—	Août	11,0	24,5	14,1	24,3	12,2	23,7	14,4	24,6	11,4	26,2	13,3	24,7	13,6	25,4	°	°
—	Septembre ..	9,6	25,2	9,6	25,0	10,6	24,6	13,3	25,2	10,7	25,7	12,6	24,6	11,4	25,0	°	°
—	Octobre	8,0	20,5	8,8	20,0	8,9	19,6	10,5	19,5	8,6	20,4	10,0	19,7	8,8	19,5	°	°
—	Novembre ..	2,8	12,7	3,4	13,3	3,7	13,6	4,8	12,7	2,7	12,5	4,4	12,0	2,7	12,5	°	°
—	Décembre ..	3,9	13,5	4,1	12,9	4,8	12,4	5,9	12,2	3,7	12,4	5,2	11,7	3,9	11,3	3,1	12,6
1892	Janvier	2,2	9,2	3,0	10,2	3,4	10,2	3,6	9,7	2,4	10,4	3,3	9,0	2,6	9,5	1,9	9,9
—	Février	1,7	11,7	2,7	12,1	2,6	11,8	4,2	11,6	2,4	12,0	3,6	11,3	2,7	10,9	1,5	12,2
—	Mars	1,6	12,5	2,2	12,7	2,4	12,8	3,7	12,0	2,6	12,0	3,2	12,2	2,2	12,3	2,1	12,2
—	Avril	4,0	18,7	4,5	18,9	4,7	18,0	7,2	17,8	5,2	18,6	6,8	17,6	6,1	18,0	4,0	18,9
—	Mai	7,5	23,6	7,5	22,6	8,2	22,8	10,4	22,9	8,0	23,9	9,8	22,8	9,1	22,9	7,3	24,1
	Moyenne	6,32	18,48	6,74	18,68	7,20	18,34	8,88	18,41	°	°	8,35	17,98	7,45	18,21	°	°

Des chiffres précédents il résulte que la température moyenne de la période 1891-1892 est supérieure d'environ 1°,0 à celle des années précédentes. L'été et l'automne de 1891 ont eu une température normale; cependant les premiers jours de novembre ont donné une période de froid un peu hâtive. En décembre, il fait froid du 18 au 25 et à l'Observatoire le thermomètre descend à 5°,2 au-dessous de zéro. En janvier, la température est assez élevée. En février il n'y a qu'une seule période de froid du 10 au 17. Les premiers jours de mars sont seuls froids et toute la seconde période du mois est caractérisée par une température presque printanière. Le même temps se continuant pendant la première quinzaine d'avril, la végétation prend une grande activité; malheureusement il y a un refroidissement brusque et intense du 15 au 21 et les gelées de cette époque tardive constituent un véritable désastre pour les vignobles d'une grande partie du département. Le réchauffement a d'ailleurs été ensuite rapide et la température de mai est supérieure à celle des années précédentes.

Dans le tableau suivant sont rassemblés les minima absolus de température de l'hiver 1891-1892 et les dates de ces températures extrêmes.

TEMPÉRATURES MINIMA EN 1891-1892.	
Sainte-Hélène	{ — 8,9 le 8 novembre 1891. — 8,6 le 5 mars 1892.
Le Porge	{ — 8,6 le 8 novembre 1891. — 8,9 le 5 mars 1892.
Arès	{ — 8,2 le 8 novembre 1891. — 8,9 le 5 mars 1892.
Arcachon.....	— 5,2 le 5 mars 1892.
Talence.....	{ — 7,5 le 8 novembre 1891. — 7,7 le 5 mars 1892.
Floirac	— 5,8 le 8 novembre 1891.
Machorre	— 6,5 le 8 novembre 1891 et 5 mars 1892.
Budos.....	—10,5 le 5 mars 1892.

Les minima se placent aux mêmes dates et se sont produits sous l'influence d'une cause générale et énergique de refroidissement. Le froid est plus intense sur les confins de la lande et sur

la ligne des étangs que dans les autres points du département. Ces minima n'ont d'ailleurs rien d'excessif et les hivers où le thermomètre descend à des températures inférieures sont nombreux dans le climat girondin.

Les différences de climat des stations de la Gironde s'accroissent plus nettement si on considère le nombre des jours de gelée, c'est-à-dire le nombre des jours où le thermomètre minima est descendu à zéro ou au-dessous de zéro.

NOMBRE DE JOURS DE GELÉE EN 1891-1892									
Année	Mois	SAINT- HÉLÈNE	LE PORGE	ARÈS	ARCACHON	TALENCE	FLOIRAC	MACHORRE	BEUS
1891	Octobre...	1	1	1	0	1	1	1	»
—	Novembre.	10	11	10	3	11	6	9	»
—	Décembre.	7	8	7	5	9		8	9
1892	Janvier...	11	10	9	4	9	7	13	8
—	Février...	11	9	10	2	9	7	9	13
—	Mars.....	13	10	10	4	10	9	12	9
—	Avril.....	5	3	4	0	2	0	2	4
—	Mai.....	2	2	1	0	1	0	0	4
		60	54	52	18	52	36	54	»

Comme les années précédentes, le nombre des jours de gelée est un peu plus grand dans les stations du plateau des Landes que dans les points situés sur les collines de la rive droite de la Garonne. Le phénomène, qui est pour une grande part la conséquence de froids hâtifs ou tardifs, est cependant peu marqué en 1891-1892, les premières et les dernières gelées ayant eu pour cause un refroidissement général de toute la France.

En 1891-1892, la première gelée est constatée : le 31 octobre à Sainte-Hélène (— 1°,2), au Porge (— 0°,4), à Arès (— 0°,6), à Talence (— 2°,0), à l'Observatoire de Floirac (— 0°,2), et enfin à Machorre (— 0°,7). Il ne gèle à Arcachon (— 1°,3) que le 7 novembre, époque de l'un des grands minima de l'année.

La dernière gelée se produit : le 6 mars à Arcachon (— 3°,3), le 30 mars à Floirac (— 0°,7), le 20 avril à Machorre (0°,0), le

2 mai à Arès (— 2°,0) et à Talence (— 0°,6), le 8 mai à Sainte-Hélène (— 0°,5), le 9 mai au Porge (— 0°,8) et à Budos (— 0°,4). Budos, quoique situé dans le sud-est du département, paraît être un point particulièrement froid, plus froid que les points voisins.

Les températures maxima absolues ont été obtenues aux dates suivantes :

TEMPÉRATURES MAXIMA EN 1891-1892.	
Sainte-Hélène.....	34,8 le 26 juillet 1891.
Le Porge.....	35,2 le 26 juillet 1891.
Arès.....	35,4 le 26 juillet 1891.
Arcachon.....	37,1 le 26 juillet 1891.
Floirac.....	33,8 le 28 juin 1891.
	33,7 le 14 août 1891.
Talence.....	35,6 le 14 août 1891.
Machorre.....	35,6 le 28 juin 1891.

Ces températures maxima sont de l'ordre de grandeur de celles que l'on obtient chaque année dans la région girondine.

Tels sont les résultats principaux des études pluviométriques et thermométriques faites par la Commission météorologique de la Gironde en 1891-1892; j'espère qu'ils justifient la confiance que le Conseil général lui a toujours accordée.

Observatoire de Bordeaux. — Juillet 1892.

Commission Météorologique de la Gironde. — Pluies de Juillet 1891.

STATIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	Totaux
La Coubre.....	.	.	.	2	4	2	4	1	1	0	.	4	7	.	0	0	3	.	.	6	3	34,6
Phare de Grave.....	.	.	.	5	0	2	1	1	1	1	1	5	4	1	0	1	.	.	.	0	.	.	9	5	10	30,1
Soulac.....	.	.	.	2	5	2	4	1	1	3	1	4	4	1	1	1	3	.	.	3	.	.	6	10	33,1	
L'Alexandre.....	.	.	.	3	0	3	1	1	27	16	1	5	1	1	1	0	1	.	.	2	.	.	4	28	57,8	
Phare d'Hourtin.....	.	.	.	2	0	3	2	3	66	61	1	2	1	1	1	0	6	.	.	2	.	.	5	6	75,0	
Gressier.....	.	.	.	6	4	3	2	3	1	9	9	3	3	1	1	0	3	.	.	3	.	.	4	6	147,7	
La Salie.....	.	.	.	4	0	2	3	1	1	16	12	1	1	0	0	0	.	.	.	6	.	.	6	8	56,4	
Grand-Mont.....	.	.	.	5	0	2	3	1	2	7	13	1	1	0	0	0	.	.	.	3	.	.	4	6	61,9	
Moutchic.....	.	.	.	6	1	1	1	1	7	13	20	1	1	0	0	0	.	.	.	6	.	.	2	8	45,6	
Gleize-Vieille.....	.	.	.	3	1	1	1	1	17	30	1	1	1	1	1	2	2	.	.	1	.	.	7	10	50,8	
Arès.....	.	.	.	4	1	1	1	1	49	23	2	1	1	0	0	2	.	.	.	1	.	.	2	13	72,9	
Piquey.....	.	.	.	1	1	1	1	3	85	79	2	1	0	0	0	2	.	.	.	0	.	.	3	5	90,8	
Arcachon.....	6	1	.	3	.	1	2	2	1	7	8	0	0	0	1	1	.	.	.	9	.	.	2	21	62,9	
Saint-Julien.....	0	.	.	5	1	0	2	1	2	10	41	1	2	1	0	1	0	.	.	1	.	.	10	8	88,4	
Sainte-Hélène.....	4	5	10	14	16	2	3	.	.	1	10	51,4	
Audenge.....	11	14	4	2	4	0	1	1	.	.	.	2	.	.	1	6	30,9	
Belin.....	.	.	.	0	1	0	0	2	1	12	4	2	4	0	1	1	.	.	.	2	.	.	1	6	41,0	
Saint-Savin.....	.	.	.	0	0	0	4	2	0	17	5	2	1	1	.	.	2	7	40,1	
Cavignac.....	.	.	.	0	5	19	5	0	1	2	.	.	0	8	43,4	
Saint-André-de-Cubzac.....	.	.	.	1	2	2	0	2	22	12	1	2	2	.	.	0	6	50,3	
Bordeaux (Observatoire).....	3	15	9	0	3	3	.	.	0	6	40,0	
Talence (c. Gambetta).....	2	14	11	0	2	1	.	.	1	8	41,6	
Talence (Jardin botanique).....	7	26	28	6	6	3	.	.	1	14	44,3	
Pierrotton.....	9	5	6	1	31	0	0	0	.	.	.	3	.	.	1	0	66,5	
La Sauve.....	11	8	6	13	3	.	.	1	11	58,9	
Budos.....	6	22	5	3	1	.	.	4	.	46,3	
Saint-André-du-Bois.....	6	21	1	0	7	1	.	.	0	8	48,1	
Machorre.....	6	23	3	3	1	.	.	1	0	13	41,9
Roaillan.....	4	29	25	2	2	.	.	1	.	.	79,7
Captieux.....	2	1	16	4	14	1	.	.	1	.	.	44,3
Contras.....	1	8	6	3	.	.	1	.	.	.
Les Eglisottes.....	1	6	13	3	3	.	.	1	.	.	.
Lussac.....	6	22	5	3	1	.	.	4	.	46,3	
Sauveterre.....	6	21	1	0	7	1	.	.	0	8	48,1	
La Réole.....	2	6	21	1	0	7	1	.	.	0	8	48,1	
Col-de-Fer.....	1	6	23	3	3	1	.	.	1	0	13	41,9
Grignols.....	4	29	25	2	2	.	.	1	.	.	79,7
Saint-Avit-du-Moiron.....	6	1	16	4	14	1	.	.	1	.	.	44,3

Commission Météorologique de la Gironde. — Pluies d'Août 1891.

STATIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	Totaux mm
La Coubre.....	.	.	1	4	0	8	.	.	.	0	9	12	8	1	2	3	4	3	.	0	55,7
Phare de Grave.....	.	.	1	12	1	0	4	.	.	0	0	0	14	9	9	4	3	16	1	.	.	.	7	2	.	1	70,6
Soulac.....	.	3	3	3	0	4	.	.	0	0	.	0	7	14	9	4	4	3	17	2	.	.	14	3	.	1	63,6
Saint-Nicolas.....	.	.	2	2	1	9	1	.	1	1	2	2	7	4	8	.	4	3	6	.	.	5	3	.	1	55,0
L'Alexandre.....	.	.	2	1	1	4	0	0	1	4	13	0	8	10	2	.	10	9	.	.	.	0	40,5
Phare d'Hourtin.....	.	.	1	1	1	27	1	12	9	52,4
Grésier.....	.	.	2	1	1	4	0	12	9	73,4
La Salie.....	.	.	1	5	12	9	51,0
Grand-Mont.....	0	9	.	0	6	9	2	0	6	9	2	43,7
Moutchic.....	3	9	5	14	1	4	9	0	61,2
Gleize-Vieille.....	2	9	1	.	0	7	11	1	8	10	1	68,9
Le Porge.....	8	7	5	14	11	64,0
Arès.....	9	0	.	0	14	11	0	6	11	0	82,8
Piquey.....	.	.	.	0	1	22	1	.	0	1	16	3	1	8	18	6	104,0
Arcachon.....	.	.	2	5	1	38	.	.	1	0	7	6	.	12	14	32,1
Cazaux.....	.	.	2	1	3	4	4	5	5	7	35,7
Saint-Julien.....	4	4	13	.	10	9	2	54,6
Sainte-Hélène.....	4	5	13	.	5	4	4	68,2
Audenge.....	4	4	11	4	4	0	34,9
Belin.....	.	.	0	1	0	5	9	4	8	.	8	1	3	38,2
Saint-Savin.....	.	.	.	0	2	7	8	0	2	7	2	3	40,9
Cavignac.....	7	8	0	2	7	2	3	40,9
Saint-André-de-Cubzac.....	7	8	0	2	7	2	3	40,9
Bordeaux (Observatoire)	0	.	.	2	.	12	0	8	15	.	1	9	0	.	0	50,5
Talence (c. Gambetta)...	.	.	2	2	1	11	2	0	8	15	.	1	9	0	58,7
Talence (Jardin botan.)...	.	.	1	.	.	12	0	8	16	.	2	10	2	35	57,7
Pierroton.....	3	.	.	0	0	3	3	14	9	8	6	0	1	6	1	101,1
La Sauve.....	3	.	0	0	0	4	4	14	9	8	6	0	1	6	1	56,6
Budos.....	3	.	0	0	0	4	4	14	9	8	6	0	1	6	1	35,7
Saint-André-du-Bois.....	2	.	0	0	2	7	1	.	1	1	1	3	5	.	2	1	17	1	39,8
Machorre.....	3	.	1	.	7	9	2	7	32,1
Roailan.....	2	16	4	6	5	.	0	13	8	74,1
Captieux.....	4	6	5	15	.	0	13	8	30,9
Coutras.....	.	.	1	.	2	1	4	6	5	15	.	0	13	8	38,0
Les Eglistottes.....	.	.	2	.	3	2	8	7	6	6	.	4	3	35,4
Lussac.....	.	.	2	.	3	2	7	6	4	15	.	7	3	52,1
Sauveterre.....	4	.	.	.	3	2	6	4	15	.	.	15	2	26,6
La Réole.....	2	1	.	.	0	0	1	3	0	.	.	5	18	1	45,4
Col-de-Fer.....	2	0	.	.	0	3	4	2	.	0	9	1	38,5
Grignols.....	2	0	1	3	5	.	0	9	1	58,1
Saint-Avit-du-Méiron.....	2	10	13	7	9	.	2	4	58,1

Commission Météorologique de la Gironde. — Pluies de Septembre 1891.

STATIONS	1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30																													
	mm																													
La Coubre.....	.	.	.	1	1	1	6	7	11	10	1	.	.	.	8	.	.	.	39,6
Phare de Grave.....	.	.	.	0	1	0	6	5	6	6	11	0	.	.	.	9	.	.	.	38,2
Soulac.....	.	.	.	1	1	5	5	4	5	5	6	0	.	.	.	6	.	.	.	26,9
Saint-Nicolas.....	.	.	2	1	2	5	3	4	5	3	1	.	.	.	13	.	.	.	33,5
L'Alexandre.....	5	2	2	1	8	.	.	.	19,6
Phare d'Hourtin.....	13	.	1	2	4	1	.	.	.	10	.	.	.	26,4
Gressier.....	.	.	1	13	.	.	7	3	4	1	.	.	.	5	.	.	.	25,4
La Salie.....	4	3	7	8	4	2	.	.	.	19,6
Grand-Mont.....	14	3	4	12	.	.	.	31,7
Moutich.....	.	.	0	14	.	2	2	10	2	17,0
Glèize-Vieille.....	.	.	1	1	1	15	.	2	1	2	1	.	.	.	3	.	.	.	20,1
Le Porge.....	.	.	1	3	1	0	6	1	1	2	3	1	.	.	.	3	.	.	.	26,6
Arès.....	.	.	2	1	1	9	.	7	1	0	1	3	.	.	.	3	.	.	.	26,4
Piquey.....	.	.	4	1	2	7	.	2	2	1	8	0	.	.	.	3	.	.	.	36,7
Arcachon.....	.	.	1	1	2	11	.	23	0	7	.	.	.	7	1	3	.	.	.	3	1	.	.	47,8
Cazaux.....	.	.	1	2	1	6	7	1	8	2	.	.	.	4	.	.	.	29,2
Saint-Julien.....	.	.	1	3	1	13	.	10	1	4	2	.	.	.	4	.	.	.	30,8
Sainte-Hélène.....	.	.	0	2	1	20	.	1	0	1	.	.	.	1	5	1	.	.	.	4	.	.	.	25,7
Audenge.....	.	.	0	0	0	12	.	3	4	3	1	.	.	.	1	.	.	.	28,8
Belin.....	.	.	1	2	4	20	.	1	3	0	.	.	.	4	3	1	.	.	.	4	.	.	.	36,5
Saint-Savin.....	33	.	1	0	5	1	2	.	.	.	4	.	.	.	42,8
Cavignac.....	.	.	1	1	1	0	15	0	0	0	.	.	.	0	1	4	.	.	.	3	0	.	.	27,8
Saint-André-de-Cubzac.....	.	.	0	.	1	0	30	.	1	1	1	.	.	.	0	1	3	.	.	.	5	0	.	.	44,4
Bordeaux (Observatoire).....	27	.	30	1	1	6	2	.	.	.	3	.	.	.	39,0
Talence (c. Gambetta).....	30	.	2	3	11	1	1	.	.	.	4	.	.	.	54,1
Pierrotton.....	.	.	0	.	3	0	11	2	1	1	1	.	.	.	4	.	.	.	20,3
La Sauve.....	13	.	2	1	9	1	.	.	.	2	1	.	.	33,6
Budos.....	10	.	1	5	4	2	.	.	.	3	1	.	.	25,4
Saint-André-du-Bois.....	.	.	0	.	7	18	.	9	1	3	10	4	.	.	.	3	.	.	.	41,2
Machorre.....	.	.	0	2	22	.	2	1	5	0	.	.	.	16	.	.	.	28,7
Roallan.....	10	.	14	2	2	4	.	.	.	2	3	.	.	27,0
Capitieux.....	18	.	1	2	4	3	0	.	.	1	.	.	.	13,8
Coutres.....	12	.	1	0	0	.	.	.	2	4	3	0	.	.	1	0	.	.	13,3
Les Eglistottes.....	13	.	0	6	6	2	.	.	.	1	.	.	.	29,5
Lussac.....	21	.	2	3	4	1	.	.	.	1	0	.	.	34,3
Sauveterre.....	32	3	1	2	.	.	.	3	.	.	.	47,2
La Réole.....	32	3	1	2	.	.	.	3	.	.	.	47,2
Col-de-Fer.....	32	3	1	2	.	.	.	3	.	.	.	47,2
Grignols.....	32	3	1	2	.	.	.	3	.	.	.	47,2
Saint-Avit-du-Moiron.....	32	3	1	2	.	.	.	3	.	.	.	47,2

Commission Météorologique de la Gironde. — *Plaies d'Octobre 1891.*

STATIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	Totaux mm
La Coubre.....	1	6	1				8	5			11	8	2	3	3		0				4	3	14	30	5		0					100,6
Phare de Grave.....	1	2					15	7	0		12	5	8	3	3		4			0	0	18	0	23	36	0	0					135,7
Soulac.....	0	5					14	7			3	4	6	2	1		4				2	6	12	25	30	0	0					124,7
Saint-Nicolas.....	0	7					15	14			3	10	7	1			2				0	7	21	30	3		1					97,6
Phare d'Hourlin.....		5	6				14	4			2	6	2	4	1		1				9	1	18	30	1							102,7
Gressier.....		6	0				12	5			3	14	2	5	1		1				8	5	20	25	1							91,0
La Salle.....		5					7	1	4		10	8	1				9				5	8	15	30	1							105,3
Grand-Mont.....		9					15	7			9	5	1				13				5	8	25	27	1							89,9
Monthic.....		6					15	2			9	8	1				2				14	4	19	37	1							124,6
Gleize-Vieille.....		7					13	6	4		13	4	2	1	2		3				7	9	12	27	2	1						104,4
Le Porge.....		7					9	2	4		14	8	2	2	2		3				8	6	11	26	2	0	1					106,6
Arès.....		7					7	3	2		0	12	6	2	2		2				4	5	15	26	2	0	1					94,5
Piquey.....		7					10	13	1		1	11	6	2	2		1				9	5	21	25	2	0	3					101,1
Arcachon.....		8					8	2			0	10	7	0			1				7	2	3	36	2	0	3	0				109,9
Cazaux.....	6	0									12	2	3	4			2				2	11	19	24	0							91,1
Saint-Julien.....		2	1				6	8			1	11	7	1							3	7	12	31								73,9
Sainte-Hélène.....		5					5	5	0		0	6	9	2	1						3	6	2	9	7	27	0					80,0
Audenge.....		4	0				7	0			1	13	5	1	1						2	9	9	34	0							81,3
Belin.....		4					6	5			1	13	5	1	1						3	4	8	35	0							75,6
Saint-Savin.....		0					6	5			1	13	5	1	1						5	4	3	39								79,4
Saint-André-de-Cubzac.....		3	0				5	5			1	14	3	0	1						5	2	6	27								81,3
Bordeaux (Observatoire)		3	0				4	1	0		1	10	8	0	0						5	2	7	30	0		0					74,2
Talence (c. Gambetta)...		5	1				4	1			1	10	9	0	0						3	4	7	30	0		0					67,7
Talence (jardin botan.)		4	0				4	1			1	10	7	0	1						3	5	7	32	0		0					75,1
Pierrot.....		6	0				6	2			2	10	12								10	3	15	23			0					75,5
La Sauve.....		3	0				4	0			33	7	1								7	0	8	19			0					88,6
Budos.....		0	5	4			3	0			0	34	12	0							23	1	12	37	1	0	4	0				83,5
Saint-André-du-Buis.....		8					2	0			24	11	0								7		7	36	0	3						134,6
Macihorre.....		8					2	0			21	14									10		8	35	1	3						99,8
Captieux.....		13					2	3			22	17									4		15	31	2	4						102,7
Coutras.....		4					4	5			3	18	3	0	0						5	2	11	34	3	2	2					85,7
Les Eglisottes.....		4					5	4			1	18	4	1							9	3	10	35	2	2						98,3
Lussac.....		3	2				4	3			16	14	1								14	3	11	10	33	2	2					78,4
Sauveterre.....		7					4	3			16	14	1								14	3	11	10	33	2	2					95,4
La Réole.....		11	0				2				0	22	7								4	0	9	26	1		4					81,7
Col-de-Fer.....		15					3	0			27	8	0								3		8	24	1	0	8					95,9
Grignols.....		8	1	0			2	2			28	8	0								3		1	32	1		0					93,5
Saint-Avit-du-Moiron.....		9									31										6		5	33								90,6

Commission Météorologique de la Gironde. — *Pluies de Novembre 1891.*

STATIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	Totaux mm		
La Coubre.....	4	7	6	16	11	20	13	5	8	2	1	0	.	0	.	9	.	.	.	0	0	7	59.6	
Phare de Grave.....	6	9	9	5	12	15	20	13	5	8	2	0	.	0	.	16	.	.	.	0	0	1	104.7		
Soulac.....	12	6	7	13	18	22	15	11	6	6	2	0	.	0	.	3	12	0	.	0	0	4	93.1		
Saint-Nicolas.....	19	3	8	5	2	3	6	16	6	4	5	.	14	3	.	1	1	4	117.2		
L'Alexandre.....	8	3	4	13	2	4	3	3	2	3	5	2	10	2	0	.	0	1	0	12	4	3	1	2	5	84.9		
Phare d'Hourtin.....	13	4	5	10	3	3	4	11	5	2	0	1	0	12	4	3	1	0	3	63.5	
Gressier.....	12	8	7	9	3	3	14	4	2	2	1	2	7	5	1	9	1	1	3	70.5	
La Salte.....	23	2	20	5	2	12	15	6	2	3	.	3	17	4	8	4	2	1	5	114.5	
Grand-Mont.....	14	2	2	5	7	18	17	6	2	2	0	2	0	9	6	0	1	0	3	113.2	
Mouthic.....	11	1	12	8	2	13	16	6	1	2	0	2	0	9	6	0	1	0	2	92.1	
Gleize-Vieille.....	6	0	4	5	1	10	9	6	0	0	1	0	1	0	6	0	1	1	1	86.4	
Le Porée.....	13	4	5	1	12	7	5	9	0	0	1	1	2	1	9	5	0	5	5	79.8	
Arès.....	5	0	17	4	0	5	7	9	0	0	1	1	0	1	0	6	0	1	1	74.6	
Pique.....	13	4	5	1	11	23	9	3	0	2	.	12	6	.	.	0	1	1	2	89.1	
Arcachon.....	14	2	15	11	11	23	9	3	0	2	.	10	6	.	.	0	1	1	2	121.9	
Cazaux.....	5	1	17	6	2	15	15	4	4	1	0	2	5	7	6	0	1	1	1	73.8	
Saint-Julien.....	12	3	19	4	6	7	28	14	4	1	0	2	5	7	6	0	1	1	1	67.7	
Sainte-Hélène.....	10	3	19	4	6	7	28	14	4	1	0	2	5	7	6	0	1	1	1	73.8	
Audenge.....	8	4	1	9	6	5	19	5	5	2	1	0	6	6	0	1	1	1	1	109.0	
Belin.....	4	1	5	0	5	5	19	5	5	2	1	0	6	6	0	1	1	1	1	57.9	
Saint-Savin.....	5	0	0	9	5	12	13	12	8	2	1	0	6	6	0	1	1	1	1	57.9	
Cavignac.....	4	1	5	0	5	5	19	5	5	2	1	0	6	6	0	1	1	1	1	61.8	
Saint-André-de-Cubzac.....	0	0	5	0	0	9	5	5	19	5	5	2	1	0	6	6	0	1	1	1	1	57.9	
Bordeaux (Observatoire)	4	0	9	5	5	12	13	12	8	1	0	1	6	6	0	1	1	1	1	63.5	
Talence (c. Gambetta)...	7	7	7	5	1	2	12	5	1	0	.	.	.	1	0	1	6	6	0	1	1	1	1	91.9	
Talence (jardin botanique)	5	1	6	5	1	2	12	5	1	0	.	.	.	1	0	1	6	6	0	1	1	1	1	49.9	
Pierrotton.....	4	1	14	2	5	5	10	6	0	2	0	1	6	6	0	1	1	1	1	57.0	
La Sauve.....	5	4	0	11	8	.	12	5	5	1	0	1	6	6	0	1	1	1	1	53.6	
Budos.....	0	0	0	5	0	14	2	5	.	2	10	6	0	.	.	.	1	0	1	6	6	0	1	1	1	1	57.0	
Saint-André-du-Bois...	4	0	11	8	.	12	5	5	1	1	0	1	6	6	0	1	1	1	1	49.9	
Machorre.....	6	23	4	0	6	23	8	3	0	.	.	4	8	6	0	1	1	1	1	100.3	
Captieux.....	11	3	22	13	2	2	14	9	2	2	.	.	6	5	5	1	1	1	1	65.3	
Les Eglisottes.....	7	2	8	4	.	2	11	5	0	.	.	.	5	5	5	1	1	1	1	45.2	
Lussac.....	2	2	8	4	.	2	11	5	2	.	.	.	5	5	5	1	1	1	1	45.2	
Sauveterre.....	4	1	12	3	0	.	8	7	5	2	.	.	1	7	4	0	1	1	1	45.4	
La Reole.....	4	1	12	3	0	.	8	7	5	2	.	.	1	7	4	0	1	1	1	45.4	
Col-de-Fer.....	4	1	12	3	0	.	8	7	5	2	.	.	1	7	4	0	1	1	1	45.4	
Grignols.....	9	2	3	3	60.3
Saint-Avit-du-Moiron...	9	2	3	3	46.3

Commission Météorologique de la Gironde. — Pluies de Décembre 1891.

STATIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	Totaux
La Coubrè.....	10	7	1	1	0	0	0	1	4	4	2	1	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	65,4
Phare de Grave.....	17	4	5	0	0	0	0	0	1	7	3	0	0	3	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	75,3
Soulac.....	21	5	1	1	1	1	1	2	6	2	2	2	10	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	85,3
Saint-Nicolas.....	17	9	1	1	1	1	1	1	7	5	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	118,5
Grand-Mont.....	12	9	1	1	1	1	1	3	6	5	2	2	2	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	83,0
Phare d'Hourtin.....	10	6	1	1	0	0	0	1	6	7	8	1	3	3	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	78,4
Moutinc.....	9	7	1	1	1	1	1	2	7	8	1	1	5	5	1	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	90,1
Gleize-Vieille.....	1	10	6	1	1	2	1	1	1	6	7	8	1	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	90,1
Le Porcé.....	9	8	6	1	1	1	1	2	7	7	8	1	6	6	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	90,1
Arès.....	1	6	5	1	0	1	1	2	7	7	1	0	7	7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	90,1
Piquey.....	1	7	5	1	0	1	1	2	7	7	1	0	7	7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	90,1
Archezon.....	1	7	5	1	0	1	1	2	7	7	1	0	7	7	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	90,1
Audenge.....	2	6	4	1	0	1	1	4	5	2	1	1	5	5	1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	90,1
Cazaux.....	1	3	8	1	0	1	1	0	1	3	6	1	5	5	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	90,1
La Salle.....	1	5	1	1	1	1	1	1	1	3	7	2	1	5	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	90,1
Saint-Julien.....	11	2	0	1	1	1	1	1	4	2	5	3	4	2	4	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,1
Sainte-Hélène.....	1	16	1	0	1	1	1	2	3	13	2	0	6	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	90,1
Pierroton.....	4	5	1	0	1	1	1	2	3	3	13	2	0	6	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	90,1
Belin.....	4	5	1	0	1	1	1	2	3	3	13	2	0	6	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	90,1
Cavignac.....	4	5	1	0	1	1	1	2	3	3	13	2	0	6	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	90,1
Saint-André-de-Cubzac.....	6	5	2	0	0	1	1	3	9	3	0	3	4	1	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	90,1
Bordeaux (Observatoire).....	0	3	6	0	0	1	0	1	5	2	3	0	0	4	1	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	90,1
Talence (sur Gambetta).....	0	4	6	1	0	0	0	2	6	1	3	0	5	5	0	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	90,1
Talence (jardin botaniqu.).....	1	7	2	0	0	1	1	1	2	6	1	3	0	3	2	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	90,1
La Sauve.....	1	3	5	0	0	1	1	1	1	1	4	2	0	4	3	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	90,1
Budos.....	3	8	1	1	1	1	1	2	3	6	3	0	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,1
Les Eglisottes.....	3	8	1	1	1	1	1	2	3	6	3	0	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,1
Contras.....	3	8	1	1	1	1	1	2	3	6	3	0	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,1
Lussac.....	3	8	1	1	1	1	1	2	3	6	3	0	4	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,1
Sauveterre.....	2	5	5	1	1	1	1	0	0	1	5	3	3	3	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,1
Machorre.....	1	6	2	1	0	1	1	2	0	7	2	2	4	1	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	90,1
Col-de-Fer.....	1	6	2	1	0	1	0	1	3	6	2	2	0	6	2	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	90,1
Grignols.....	1	1	3	1	1	1	1	0	1	0	6	1	2	0	6	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	90,1
Captieux.....	2	8	1	1	1	1	1	2	1	5	2	2	2	6	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,1
Saint-Avit-du-Moiron.....	2	8	1	1	1	1	1	2	1	5	2	2	2	6	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	90,1

Commission Météorologique de la Gironde. — Pluies de Janvier 1892.

STATIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	Totaux mm
La Coubre.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	63.7
Phare de Grave.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	73.3
Soulac.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	87.3
Saint-Nicolas.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	108.5
Grand-Mont.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	108.5
Phare d'Hourtin.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	117.9
Montchic.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	117.9
Gressier.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	117.9
Glèize-Vieille.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	120.8
Le Porge.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	120.8
Arès.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	115.9
Piqueux.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	108.0
Arcachon.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	107.5
Audenge.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	102.8
Cazaux.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	111.5
La Salle.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	103.5
Saint-Julien.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	69.1
Saintes-Hélène.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	90.5
Pierrotin.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	85.6
Belin.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	75.7
Cavignac.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	62.5
Saint-André-de-Cubzac.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	47.1
Bordeaux (Observatoire).....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	46.9
Talence (c. Gambetta).....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	58.6
Talence (jardin botan.).....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	56.9
La Sauve.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	41.5
Budos.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	56.0
Les Eglistottes.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	71.3
Coutras.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	50.2
Lussac.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	50.2
Sauveterre.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	53.7
Macahorre.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	33.4
Col-de-Fer.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	31.3
Grignols.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	41.9
Capitieux.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	51.0
Saint-Avit-du-Moiron.....	0	2	2	5	4	2	3	9	4	10	2	0	10	2	0	1	1	1	0	0	1	0	0	4	1	1	1	1	0	1	1	25.5

Commission Météorologique de la Gironde. — Pluies de Février 1892.

— 34 —

STATIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	Totaux mm	
La Coubre.....	3	12	1	12	9	6	6	6	1	0	2	1	8	15	13	16	1	91,2	
Phare de Grave.....	4	12	1	12	9	5	5	2	1	1	1	0	6	17	8	15	1	3	94,1	
Soulac.....	0	4	13	6	10	5	7	1	0	..	6	21	6	12	1	5	94,9	
Saint-Nicolas.....	..	6	15	3	11	6	7	1	7	23	7	15	93,3	
Grand-Mont.....	..	5	16	6	12	6	5	5	1	10	21	10	14	1	1	107,8	
Phare d'Hourtin.....	..	5	17	7	7	5	4	2	1	6	2	0	14	1	1	96,6	
Montlieu.....	..	2	11	20	10	6	5	4	5	4	26	4	16	4	1	107,6	
Gressier.....	..	9	20	6	9	4	6	6	3	1	4	1	20	8	15	0	136,9	
Clèze-Vieille.....	..	7	23	8	10	6	6	6	3	1	5	2	15	3	16	0	124,1	
Le Porge.....	..	7	19	10	9	4	2	2	0	3	1	2	15	3	16	0	123,6
Piquey.....	..	23	20	19	10	3	4	3	1	5	1	12	4	16	0	100,0	
Arcachon.....	..	17	40	15	26	18	10	7	7	2	12	2	1	24	7	26	1	104,8
Cazaux.....	..	6	26	13	12	4	6	2	1	6	2	11	3	14	1	126,8
La Salle.....	..	8	26	4	18	6	12	7	1	1	4	2	12	3	14	1	125,3
Saint-Julien.....	..	10	21	6	17	12	6	4	1	8	2	0	24	0	..	2	109,7
Sainte-Hélène.....	..	6	4	8	18	14	8	3	4	1	6	11	11	14	2	1	119,1
Pierrotton.....	..	0	3	18	1	22	16	7	3	2	0	0	9	1	17	5	12	2	1	151,1
Belin.....	..	0	7	15	1	13	7	9	4	2	6	15	13	11	3	6	9	126,8
Cavignac.....	..	0	7	21	1	13	7	9	4	2	5	0	11	13	10	3	0	101,5
Saint-André-de-Cubzac.....	..	5	22	1	20	8	3	3	1	4	11	5	11	3	0	117,2
Bordeaux (Observatoire.....	..	8	19	2	18	11	6	3	2	0	5	10	3	11	3	0	91,4
Talence (san Gambetta).....	..	0	6	19	2	18	15	6	3	1	4	10	3	11	3	0	82,3
Talence (jardin botaniqu.).....	..	6	19	2	18	15	6	3	1	5	10	3	11	3	0	94,0
La Sauve.....	..	0	7	17	3	16	7	6	3	4	1	5	10	6	3	8	3	2	103,1
Budos.....	..	6	13	..	16	9	4	2	0	5	9	9	17	1	2	89,0
Les Egisottes.....	..	4	11	..	15	16	6	1	1	4	9	4	18	0	1	92,3
Coutras.....	..	5	14	17	17	3	1	0	5	10	6	10	1	2	74,4
Lussac.....	..	15	8	12	6	11	10	5	1	1	5	6	6	10	0	2	86,8
Sauveterre.....	..	0	14	7	1	11	4	1	1	5	5	3	6	1	2	91,7
Machoré.....	..	0	14	7	1	11	4	1	1	5	5	3	6	1	2	80,2
Col-de-Fer.....	..	4	12	3	15	9	4	1	0	5	4	2	9	1	1	65,1
Grignols.....	..	9	13	4	14	11	5	3	2	5	4	1	13	0	2	78,6
Capitieux.....	..	6	12	5	6	2	1	..	2	86,3
Saint-Avit-du-Moiron.....	5	4	3	12	..	2	68,9

Commission Météorologique de la Gironde. — Pluies de Mars 1892.

STATIONS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	Totaux mm			
La Coubre.....	10	6	2	4	2	1	0	9	15	3	1	0	52,4	
Phare de Grave.....	.	.	0	1	6	11	4	3	.	.	0	0	0	6	16	2	1	4	0	53,8		
Soulac.....	1	6	7	.	2	3	.	.	0	0	3	1	6	18	1	3	0	47,1		
Saint-Nicolas.....	1	8	4	11	4	2	2	3	5	19	2	5	1	50,2		
Grand-Mont.....	4	6	5	6	3	1	2	1	22	2	4	2	3	1	55,5		
Phare d'Hourtin.....	4	6	5	3	9	5	2	3	2	1	26	2	4	2	1	8	58,0		
Moutich.....	1	3	7	19	2	7	4	3	22	2	5	3	72,1		
Gressier.....	2	7	9	2	7	1	1	22	2	6	2	64,8		
Cleize-Vieille.....	0	2	8	7	1	5	.	.	1	0	1	22	2	1	4	56,7		
Arès.....	1	2	8	7	1	9	3	11	2	0	1	20	1	3	1	57,6		
Piquey.....	1	3	9	2	0	3	11	2	0	1	19	1	3	2	61,2		
Arcachon.....	1	3	9	2	0	3	11	2	0	1	19	1	3	2	103,1		
Audenge.....	2	12	7	5	3	6	3	1	9	4	1	2	59,2		
Cazaux.....	1	11	7	3	3	3	2	4	3	1	20	6	3	3	67,0		
La Salie.....	16	1	4	5	0	0	4	0	1	10	4	6	2	52,5
Saint-Julien.....	7	6	3	3	4	2	0	4	3	3	4	3	46,3		
Sainte-Hélène.....	8	7	5	5	4	4	1	8	3	3	1	56,1	
Pierroton.....	2	3	8	5	5	4	4	1	7	5	6	47,4		
Rolin.....	11	8	5	5	3	4	1	5	7	5	46,3		
Cavignac.....	1	6	5	6	8	3	1	5	6	2	1	52,7	
Saint-André-de-Cubzac.....	0	1	6	5	6	8	4	0	1	6	2	1	52,7	
Bordeaux (Observatoire).....	0	1	5	6	8	.	4	10	0	1	4	0	1	6	2	1	52,7		
Talence (sur Gambetta).....	0	1	6	7	10	2	3	10	0	1	4	0	1	6	2	1	52,7		
Talence (jardin botanique).....	2	0	0	2	7	6	2	4	17	2	0	0	0	3	1	6	2	7	4	2	63,6		
Budos.....	2	2	8	7	6	4	6	1	2	0	5	5	5	5	4	3	53,9	
Les Eglisottes.....	2	8	7	4	4	1	2	0	5	5	5	5	4	3	53,9	
Contras.....	4	8	8	6	8	1	5	.	3	5	5	5	4	9	53,1	
Lussac.....	1	5	6	8	9	3	12	1	1	6	.	1	14	8	2	2	60,7		
Sauveterre.....	0	5	6	7	9	4	12	3	1	0	6	1	2	11	8	7	3	74,4	
Machorre.....	2	4	5	7	8	4	15	3	61,5	
Col-de-Fer.....	2	4	3	7	6	6	14	3		
Grignols.....	3	2	
Capitieux.....
Saint-Avit-du-Moiron.....

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Juin 1891.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	°	°	9,3	19,7	8,1	20,0	14,8	19,0
2	»	»	10,0	18,8	10,9	19,6	11,1	18,2
3	»	»	8,9	26,0	9,4	27,2	9,8	28,8
4	»	»	14,2	24,1	15,7	22,8	16,9	22,1
5	»	»	10,6	26,5	10,7	25,1	11,7	27,8
6	»	»	14,0	22,7	15,1	21,9	13,6	22,2
7	»	»	10,3	21,5	11,5	21,0	11,7	22,5
8	»	»	8,5	18,8	8,1	19,6	8,5	18,1
9	»	»	11,8	21,2	12,3	21,1	12,4	22,5
10	»	»	12,0	18,7	13,0	20,1	13,1	20,6
11	»	»	11,5	21,8	10,9	21,8	12,2	20,4
12	»	»	7,1	22,0	7,3	24,2	7,4	22,8
13	»	»	5,5	23,8	6,1	24,3	5,9	24,9
14	»	»	5,0	26,4	5,8	25,2	5,6	27,8
15	»	»	9,6	28,8	8,2	27,6	9,3	27,1
16	»	»	8,6	23,7	8,5	23,9	10,2	21,6
17	»	»	10,0	26,9	9,6	25,4	10,5	27,8
18	»	»	11,7	29,0	9,8	28,0	10,7	30,9
19	»	»	10,9	31,7	13,3	31,2	14,2	33,8
20	»	»	14,2	28,3	12,1	28,8	11,7	29,5
21	»	»	11,6	26,8	10,2	26,0	10,8	27,5
22	»	»	11,0	26,6	9,8	26,2	11,0	25,2
23	»	»	8,6	25,3	8,6	24,4	9,0	24,6
24	»	»	14,5	26,7	15,2	24,9	15,1	24,0
25	»	»	14,8	25,2	14,3	23,8	15,5	24,1
26	»	»	18,0	28,3	13,9	27,1	14,1	25,0
27	»	»	14,8	26,0	15,2	26,5	15,3	27,3
28	»	»	15,1	32,3	15,4	31,1	16,0	30,5
29	»	»	16,7	27,0	16,9	26,1	18,0	24,5
30	»	»	13,5	30,6	13,9	29,2	12,6	32,6
Moyennes..	°	°	11,21	25,17	11,33	24,79	12,04	25,11

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Juin 1891 [Suite].

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Nachorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
9,9	20,0	»	»	14,7	21,0	14,5	21,5	»	»
11,7	24,0	»	»	11,2	18,3	11,0	17,4	»	»
10,6	28,0	»	»	11,2	23,4	9,9	23,9	»	»
16,1	28,0	»	»	14,6	24,3	12,8	24,3	»	»
13,4	26,6	»	»	12,3	24,7	10,7	23,7	»	»
13,8	21,5	»	»	15,2	23,1	15,3	23,4	»	»
13,3	20,8	»	»	12,6	22,4	14,5	22,0	»	»
11,2	18,7	»	»	10,7	18,8	11,0	17,3	»	»
12,5	20,0	»	»	11,5	22,0	11,3	22,1	»	»
18,1	19,7	»	»	13,3	19,2	13,2	19,2	»	»
13,0	20,4	»	»	12,6	20,6	12,4	21,2	»	»
12,2	22,8	»	»	9,7	21,5	9,5	21,6	»	»
10,6	22,7	»	»	10,2	22,5	9,4	22,9	»	»
10,0	25,2	»	»	10,5	23,8	10,1	24,4	»	»
12,2	27,3	»	»	12,9	27,7	13,1	27,1	»	»
14,1	23,1	»	»	12,2	22,6	12,0	23,3	»	»
18,0	26,6	»	»	11,5	24,5	11,1	24,4	»	»
13,0	30,8	»	»	12,3	26,9	13,2	27,6	»	»
15,8	33,2	»	»	15,1	30,5	14,5	30,1	»	»
16,0	30,3	»	»	16,1	27,8	15,0	27,3	»	»
16,3	30,4	»	»	12,2	25,8	11,7	25,6	»	»
18,0	25,8	»	»	12,7	26,1	12,7	22,4	»	»
18,9	23,3	»	»	11,6	23,8	14,9	26,8	»	»
14,9	23,5	»	»	14,7	25,2	13,8	27,1	»	»
15,4	28,8	»	»	15,0	23,5	14,2	26,5	»	»
15,4	25,8	»	»	15,8	28,8	15,3	28,6	»	»
16,4	28,2	»	»	16,2	25,7	15,0	29,5	»	»
16,3	31,0	»	»	17,5	33,8	16,7	35,6	»	»
18,0	25,8	»	»	19,3	28,1	19,4	31,5	»	»
15,1	32,2	»	»	16,2	28,5	15,3	29,5	»	»
18,74	25,32	»	»	13,39	24,66	13,12	24,93	»	»

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Juillet 1891.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	°	»	18,1	25,7	19,1	25,6	19,5	25,2
2	»	»	18,0	25,5	16,8	24,6	17,1	24,6
3	»	»	13,8	22,7	13,7	22,9	15,0	21,5
4	»	»	10,0	23,7	10,8	22,8	11,5	21,8
5	»	»	8,1	24,0	8,1	22,2	7,4	23,2
6	»	»	15,9	23,9	16,8	22,9	16,9	22,7
7	»	»	16,5	21,8	17,8	22,7	17,9	23,2
8	»	»	11,0	22,7	12,3	23,8	13,4	22,5
9	»	»	8,5	21,6	8,7	23,0	7,0	22,7
10	»	»	9,0	25,7	8,5	26,3	8,2	25,2
11	»	»	10,2	26,8	9,5	25,4	9,1	28,2
12	»	»	9,8	26,6	9,8	30,1	12,1	27,4
13	»	»	14,0	30,7	14,2	28,2	12,9	32,4
14	»	»	15,1	28,8	13,0	28,7	15,6	29,4
15	»	»	13,2	29,6	15,3	24,8	13,0	27,8
16	»	»	15,1	24,4	14,3	25,4	15,5	23,6
17	»	»	14,3	26,5	13,7	26,3	15,6	25,2
18	»	»	14,5	29,7	14,6	28,8	15,3	27,6
19	»	»	11,3	23,7	9,3	24,8	11,6	23,2
20	»	»	8,0	26,6	7,9	25,1	7,5	25,3
21	»	»	12,4	27,3	12,3	24,0	12,1	25,5
22	»	»	12,5	24,7	12,7	23,9	12,5	24,1
23	»	»	10,0	25,3	10,8	26,8	14,0	23,3
24	»	»	8,5	24,8	12,9	24,9	11,2	23,4
25	»	»	7,4	27,6	7,5	26,8	6,6	28,3
26	»	»	12,3	34,8	12,5	35,2	13,5	35,4
27	»	»	16,2	24,0	17,3	23,8	13,7	23,7
28	»	»	15,2	24,2	15,4	25,3	12,8	23,8
29	»	»	11,3	21,5	13,9	23,1	15,0	22,9
30	»	»	12,9	21,0	14,4	22,5	15,7	21,8
31	»	»	10,3	21,7	11,3	23,7	10,6	20,9
Moyennes..	°	°	12,34	25,47	12,73	25,30	12,90	25,03

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Juillet 1891 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Nachorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
18,2	26,2	18,8	30,8	18,3	26,7	17,6	29,4	»	»
18,1	25,0	17,7	24,9	17,0	24,8	16,9	25,8	»	»
16,8	27,5	13,6	24,8	14,7	21,5	15,0	22,4	»	»
14,0	24,0	11,1	24,7	12,2	23,4	11,2	24,4	»	»
11,1	23,0	8,1	21,1	10,1	24,6	9,5	24,8	»	»
11,0	24,5	17,0	26,1	16,9	23,9	16,6	25,4	»	»
17,8	24,4	17,0	25,7	17,2	23,4	15,6	25,5	»	»
16,1	24,0	14,7	24,4	14,4	23,0	15,3	24,7	»	»
11,8	24,4	8,1	22,4	10,6	22,0	9,6	22,6	»	»
12,0	28,7	8,1	26,9	11,6	25,7	11,0	26,5	»	»
13,2	29,6	9,6	27,8	13,1	25,9	11,5	27,0	»	»
15,3	31,0	10,4	28,9	13,4	27,7	12,4	29,8	»	»
15,8	32,3	12,9	32,6	15,0	30,4	13,7	31,5	»	»
17,7	27,0	14,9	28,2	16,4	27,2	15,8	30,4	»	»
15,8	28,4	14,9	32,8	16,2	30,4	16,2	30,7	»	»
15,8	24,4	17,0	29,1	17,2	24,6	17,3	24,8	»	»
16,3	26,0	15,5	27,7	16,2	27,3	16,2	27,4	»	»
16,6	28,8	15,5	30,6	17,2	29,6	17,0	30,3	»	»
18,7	24,5	13,1	25,9	13,9	25,4	13,5	25,4	»	»
12,1	26,2	10,4	27,6	13,2	26,1	12,9	26,7	»	»
14,7	26,0	13,1	28,7	15,2	27,2	13,4	28,2	»	»
18,4	25,1	13,1	27,6	15,5	25,0	16,0	25,5	»	»
15,5	25,0	14,1	23,7	14,6	23,6	14,5	23,7	»	»
13,3	25,4	10,6	24,4	12,6	23,3	10,9	24,8	»	»
11,9	27,7	9,1	27,9	11,7	26,1	10,8	27,3	»	»
14,3	37,1	12,9	31,2	14,6	33,5	15,5	34,2	»	»
18,8	24,4	16,0	25,9	17,1	24,0	17,1	24,8	»	»
16,2	25,7	15,9	26,7	15,5	24,4	16,0	26,7	»	»
15,7	24,8	13,1	23,1	13,9	22,1	15,8	21,4	»	»
14,7	24,1	13,1	22,4	13,7	22,2	13,8	21,7	»	»
13,4	23,2	11,1	22,4	12,4	21,9	11,0	22,8	»	»
44,87	26,40	13,24	26,68	14,57	25,38	14,18	26,34	»	»

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE

Observations thermométriques faites en Août 1891.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Saint-Hélène		Station du Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	»	»	7,0	23,8	7,0	24,2	7,2	22,8
2	»	»	8,6	23,5	12,8	23,0	9,7	22,5
3	»	»	9,0	23,0	9,1	21,9	8,3	22,2
4	»	»	9,8	23,4	10,8	22,5	15,0	21,9
5	»	»	9,5	23,1	9,3	23,8	9,7	21,8
6	»	»	11,2	22,8	9,2	22,0	10,9	20,6
7	»	»	8,0	22,7	8,3	23,0	11,3	21,3
8	»	»	10,2	22,7	11,4	22,7	13,1	22,5
9	»	»	8,3	27,0	7,9	26,8	7,8	26,5
10	»	»	9,5	23,8	11,7	23,8	13,7	23,5
11	»	»	9,8	24,7	11,0	24,3	12,6	23,1
12	»	»	8,5	24,3	8,8	23,6	8,4	22,8
13	»	»	12,0	26,2	13,2	26,4	13,0	27,2
14	»	»	13,4	34,2	12,5	33,2	12,9	35,0
15	»	»	17,0	28,2	12,8	26,1	17,5	23,2
16	»	»	16,7	25,9	12,6	25,8	17,2	24,7
17	»	»	8,8	26,5	8,6	26,3	9,0	25,3
18	»	»	12,0	24,1	12,0	20,0	12,4	20,7
19	»	»	11,5	23,2	13,4	21,9	13,2	21,5
20	»	»	14,2	21,7	13,8	22,1	16,1	22,6
21	»	»	15,0	21,8	16,2	21,8	17,3	22,3
22	»	»	10,5	22,2	12,7	20,2	14,6	20,6
23	»	»	9,3	23,0	10,6	21,7	9,6	21,5
24	»	»	9,8	24,7	9,5	23,8	11,5	23,0
25	»	»	10,3	25,4	9,2	24,8	9,2	23,9
26	»	»	12,4	25,8	9,7	29,2	9,4	28,8
27	»	»	17,0	30,5	14,1	29,8	18,0	27,7
28	»	»	12,4	20,5	14,3	23,8	14,5	22,8
29	»	»	10,2	20,5	9,0	24,2	8,3	23,9
30	»	»	10,0	25,2	11,3	25,9	11,8	24,4
31	»	»	10,2	25,0	11,1	23,6	11,9	22,8
Moyennes..	»	»	11,02	24,50	11,09	24,25	12,17	23,66

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Août 1891 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Machorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
12,2	24,3	9,0	22,9	11,2	22,2	9,1	23,5	°	°
13,2	23,5	8,9	23,9	11,3	23,0	9,6	22,8	»	»
12,1	24,2	8,6	24,3	11,0	22,4	11,2	22,6	»	»
13,9	23,0	11,2	23,7	12,6	21,8	11,6	23,2	»	»
15,1	23,4	11,0	23,9	12,0	22,6	10,7	22,0	»	»
10,8	21,2	11,5	22,7	11,6	21,4	11,2	21,0	»	»
13,7	23,1	11,4	22,4	12,5	22,9	10,9	24,5	»	»
13,6	23,8	9,6	23,7	11,2	22,8	10,3	23,6	»	»
10,8	27,0	7,7	29,8	10,9	28,4	10,3	29,5	»	»
17,0	24,3	11,2	25,9	13,4	24,1	13,1	26,0	»	»
15,0	25,1	11,2	25,4	12,5	24,3	13,3	25,2	»	»
14,5	24,0	9,7	26,4	11,5	25,1	10,7	25,8	»	»
14,8	27,1	13,1	28,6	13,2	26,4	13,3	28,3	»	»
16,2	34,8	11,7	35,6	15,4	33,7	15,1	34,1	»	»
19,5	24,0	14,7	31,0	19,4	30,0	16,2	32,5	»	»
17,7	25,3	12,5	29,4	17,3	27,2	16,7	26,8	»	»
12,8	26,2	10,9	29,9	12,9	28,0	12,1	28,7	»	»
15,9	24,2	» »	21,7	13,3	20,2	15,3	18,4	»	»
14,8	21,3	12,9	22,9	13,5	22,1	12,5	23,5	»	»
16,0	23,8	14,6	24,7	14,4	23,6	13,9	24,4	»	»
16,4	23,0	15,6	23,5	16,4	22,6	16,6	23,4	»	»
13,7	20,1	11,6	21,9	12,5	20,4	13,3	19,7	»	»
11,0	20,3	9,5	25,4	10,1	21,4	10,0	23,5	»	»
15,6	23,1	10,7	24,8	12,0	23,9	12,0	23,4	»	»
12,1	24,4	9,3	28,7	12,8	26,0	12,4	27,7	»	»
11,8	30,1	10,7	32,0	12,2	30,2	12,7	30,5	»	»
18,7	30,8	17,2	32,6	18,4	30,0	15,5	31,0	»	»
13,7	25,1	12,4	26,4	12,9	25,0	12,4	25,5	»	»
12,2	22,8	8,9	24,3	12,2	23,1	11,1	22,5	»	»
13,8	26,2	11,6	28,2	13,4	26,8	14,3	27,5	»	»
16,2	24,3	12,6	24,9	13,9	23,3	14,3	24,9	»	»
14,85	24,63	11,38	26,18	13,29	24,67	12,69	25,35	°	°

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Septembre 1891.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	»	»	13,0	25,5	9,2	25,1	16,9	22,9
2	»	»	10,1	30,2	11,2	28,8	12,1	28,4
3	»	»	15,2	26,0	14,9	26,1	15,6	24,7
4	»	»	14,1	18,8	14,4	18,1	13,7	17,6
5	»	»	5,0	23,5	6,0	23,5	5,7	21,9
6	»	»	6,8	26,4	5,7	24,9	5,8	25,4
7	»	»	6,0	26,8	6,5	26,1	6,6	25,0
8	»	»	6,2	28,7	5,9	28,9	5,9	29,8
9	»	»	12,7	34,3	8,3	30,6	12,3	33,0
10	»	»	13,0	32,2	9,4	32,2	14,6	31,3
11	»	»	12,4	31,0	10,2	29,9	12,7	30,8
12	»	»	13,5	30,4	10,1	30,0	15,3	29,5
13	»	»	15,0	22,8	15,7	23,2	15,5	22,6
14	»	»	13,7	25,0	14,5	24,6	14,6	24,5
15	»	»	11,2	23,2	12,1	24,5	12,8	23,7
16	»	»	8,1	22,7	8,1	22,8	8,2	22,1
17	»	»	6,2	24,0	8,9	23,0	9,8	23,4
18	»	»	5,0	25,0	8,2	24,3	6,4	23,8
19	»	»	5,3	26,0	5,8	26,5	5,9	25,2
20	»	»	8,1	23,7	7,8	23,8	8,5	23,4
21	»	»	8,5	20,3	11,2	21,2	11,2	19,6
22	»	»	8,8	19,0	11,9	20,8	12,2	19,3
23	»	»	4,1	20,6	4,7	21,3	4,0	20,0
24	»	»	3,8	21,7	2,9	22,1	2,9	22,9
25	»	»	9,3	25,3	9,3	25,1	9,1	24,9
26	»	»	9,0	25,3	9,0	24,9	6,9	23,4
27	»	»	13,0	20,4	13,6	21,3	14,0	20,4
28	»	»	8,0	24,5	10,2	23,1	11,1	26,3
29	»	»	9,5	28,6	7,3	28,9	12,6	26,5
30	»	»	13,0	25,3	16,2	25,3	14,2	26,7
Moyennes..	»	»	9,57	25,24	9,64	25,03	10,60	24,63

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE

Observations thermométriques faites en Septembre 1891 (Suite).

Station d'Arrachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Machorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
16,1	25,0	12,6	25,9	14,4	25,8	12,6	27,4	»	»
15,0	29,1	13,1	28,9	14,3	29,1	13,2	29,6	»	»
16,7	29,0	17,7	27,3	17,0	25,9	17,6	28,0	»	»
15,8	20,3	14,9	20,2	14,3	18,9	14,4	19,0	»	»
10,5	24,0	8,1	24,1	10,4	23,4	9,4	23,3	»	»
10,8	26,8	6,6	25,7	10,4	24,6	8,0	24,8	»	»
11,3	25,7	7,0	27,4	10,4	26,3	8,5	26,3	»	»
11,0	29,6	7,1	30,1	10,2	28,6	9,0	28,6	»	»
14,0	33,7	8,9	33,8	14,8	32,6	13,3	32,3	»	»
14,7	31,4	»	31,3	15,3	29,8	9,0	30,5	»	»
14,5	30,1	11,5	31,3	15,3	30,3	14,2	30,7	»	»
16,0	28,8	16,5	31,3	16,4	30,0	16,1	31,3	»	»
16,1	22,4	15,5	24,9	16,9	22,9	16,7	23,0	»	»
16,7	24,1	16,5	26,2	16,1	25,0	16,0	24,0	»	»
17,1	25,0	14,5	23,4	15,3	22,3	15,5	24,0	»	»
12,6	22,5	8,5	21,6	10,2	21,6	8,7	21,3	»	»
13,0	24,5	9,5	23,4	10,9	22,4	8,8	22,1	»	»
10,9	23,2	7,3	24,9	10,2	23,2	9,7	23,6	»	»
11,1	26,8	11,0	26,9	11,2	25,9	10,5	25,8	»	»
12,0	23,0	9,0	25,8	10,4	23,8	10,0	25,4	»	»
13,1	21,2	11,5	21,4	11,4	19,5	10,6	19,2	»	»
12,5	21,0	9,3	19,9	10,4	19,0	10,0	18,5	»	»
9,4	21,0	5,6	20,2	8,2	19,5	7,5	20,0	»	»
7,5	22,7	3,8	21,9	7,8	21,0	5,7	20,7	»	»
11,8	25,0	9,8	24,9	10,5	23,4	10,0	24,2	»	»
11,3	24,0	7,7	27,4	11,3	26,0	10,1	27,0	»	»
14,2	20,4	13,5	19,7	12,9	19,2	12,8	19,5	»	»
13,5	24,0	9,8	24,4	12,1	22,9	11,3	24,2	»	»
10,9	26,2	7,5	29,3	11,2	27,9	9,9	28,3	»	»
17,4	25,3	15,4	26,8	16,2	26,0	13,7	27,3	»	»
13,25	25,19	10,68	25,68	13,55	24,56	11,42	24,99	»	»

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Octobre 1891.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station de Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	»	»	12,2	20,3	14,1	26,0	14,1	25,6
2	»	»	6,0	25,7	12,0	21,2	12,5	19,3
3	»	»	4,2	20,3	5,0	20,5	5,2	20,8
4	»	»	4,1	20,1	2,9	20,3	3,6	20,5
5	»	»	2,0	23,2	4,8	21,6	1,0	22,0
6	»	»	7,2	28,5	9,1	24,9	6,9	25,9
7	»	»	11,1	21,5	12,3	19,2	11,7	19,1
8	»	»	10,7	25,0	10,9	19,3	9,4	21,1
9	»	»	8,3	26,3	13,9	22,4	12,7	25,6
10	»	»	13,2	26,4	11,2	23,6	12,1	23,9
11	»	»	13,4	27,1	13,2	23,9	13,8	25,1
12	»	»	12,0	17,8	12,0	19,3	13,6	17,8
13	»	»	7,3	19,4	7,9	17,2	8,3	18,2
14	»	»	12,1	19,3	12,5	19,6	13,2	19,1
15	»	»	12,3	20,6	12,2	22,8	13,1	20,9
16	»	»	12,5	20,9	13,4	20,9	12,9	19,8
17	»	»	9,3	18,7	10,6	20,2	11,5	18,2
18	»	»	2,0	19,6	2,1	19,5	2,4	19,4
19	»	»	3,5	21,3	3,2	22,4	2,9	21,0
20	»	»	9,2	23,8	7,8	22,6	8,1	21,3
21	»	»	9,0	22,6	9,7	17,7	9,9	18,5
22	»	»	8,0	23,0	9,1	23,3	9,0	22,3
23	»	»	10,3	30,1	12,4	19,9	15,3	18,8
24	»	»	9,8	14,6	9,8	14,3	8,6	13,8
25	»	»	9,5	16,2	9,6	17,1	9,3	15,2
26	»	»	10,4	19,0	8,4	18,9	12,0	18,9
27	»	»	7,8	18,3	8,1	17,8	8,1	17,4
28	»	»	8,5	19,2	10,1	20,4	10,6	20,2
29	»	»	2,9	10,6	2,7	10,7	3,6	10,9
30	»	»	1,5	12,6	1,5	13,2	1,1	13,4
31	»	»	— 1,2	13,0	— 0,4	13,4	— 0,6	13,2
Moyennes..	»	»	8,02	20,48	8,82	19,97	8,87	19,59

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Octobre 1891 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Machorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
15,8	25,3	13,0	26,8	14,4	24,9	14,5	26,3	°	°
12,1	20,2	12,4	19,9	12,2	19,4	12,0	18,7	»	»
9,1	21,2	4,5	19,9	6,4	19,3	6,1	18,9	»	»
8,4	21,1	3,5	20,6	6,4	19,8	5,3	18,7	»	»
5,9	21,6	3,4	23,3	5,4	21,8	5,2	21,4	»	»
11,0	26,6	8,5	29,2	13,0	27,6	8,4	26,5	»	»
11,8	20,3	11,5	19,9	11,4	22,5	8,3	18,9	»	»
9,7	21,2	8,0	21,9	10,2	22,3	8,0	21,9	»	»
13,8	25,2	11,1	24,9	13,5	25,6	9,2	25,0	»	»
12,5	25,8	10,5	28,4	14,4	27,4	12,6	27,4	»	»
14,8	25,0	14,8	26,4	14,3	25,3	13,7	24,9	»	»
13,3	21,4	12,9	17,9	12,9	18,1	12,5	17,1	»	»
10,5	17,5	8,0	17,8	9,5	16,8	8,7	17,3	»	»
14,9	18,9	8,9	19,9	12,4	18,6	11,0	21,5	»	»
13,8	21,3	12,5	21,9	14,2	21,8	13,5	21,8	»	»
13,9	20,2	12,9	21,9	14,7	21,4	13,2	21,6	»	»
12,9	18,3	10,5	18,9	11,3	17,9	13,5	16,4	»	»
6,5	17,4	9,0	20,9	6,2	17,6	7,5	18,7	»	»
8,7	20,2	4,0	23,9	8,2	22,3	6,0	22,2	»	»
11,1	22,8	8,0	24,9	10,2	23,1	8,4	23,3	»	»
10,7	17,3	9,1	17,5	11,1	17,4	10,0	17,2	»	»
9,8	22,0	7,0	24,7	10,2	22,2	8,4	21,3	»	»
15,2	18,6	9,2	20,9	11,7	20,9	10,1	20,9	»	»
10,0	13,0	9,5	12,9	9,2	12,5	8,8	14,1	»	»
10,2	14,2	10,3	15,3	10,0	16,0	8,7	16,2	»	»
11,1	17,4	10,5	18,4	10,7	17,6	9,3	16,8	»	»
9,0	16,2	7,2	17,8	7,7	17,1	7,5	16,5	»	»
10,6	18,0	10,5	20,0	11,8	19,4	8,8	19,6	»	»
4,8	14,0	4,1	11,1	3,9	9,9	4,0	9,8	»	»
2,6	15,5	3,0	11,5	2,2	11,9	0,5	11,9	»	»
1,3	11,6	— 2,0	13,1	— 0,2	12,4	— 0,7	12,4	»	»
10,51	19,53	8,59	20,40	9,98	19,70	8,80	19,52	°	°

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Novembre 1891.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	°	°	— 1,7	10,9	— 1,4	18,8	1,3	18,9
2	»	»	— 0,8	11,6	— 0,1	11,0	— 1,2	12,0
3	»	»	— 3,3	11,0	— 2,7	11,2	— 2,9	11,8
4	»	»	— 0,3	13,8	0,0	14,6	— 1,3	13,8
5	»	»	— 0,9	10,8	— 1,3	9,3	— 1,4	9,5
6	»	»	— 2,4	9,3	— 2,8	11,2	— 2,1	11,5
7	»	»	— 4,0	8,8	— 5,8	9,7	— 4,0	8,1
8	»	»	— 8,9	9,0	— 8,6	10,2	— 8,2	9,7
9	»	»	— 5,7	15,3	— 4,7	15,9	— 1,7	13,7
10	»	»	1,0	15,2	8,9	16,9	8,5	15,1
11	»	»	10,4	14,7	11,5	15,8	11,8	15,3
12	»	»	6,8	13,0	4,6	15,0	8,2	14,6
13	»	»	5,5	14,2	8,8	14,7	8,5	15,3
14	»	»	4,4	16,7	5,4	17,4	7,1	16,2
15	»	»	7,7	12,6	8,3	12,9	5,9	13,3
16	»	»	7,0	16,6	7,8	13,7	8,0	14,8
17	»	»	9,8	15,0	8,4	18,0	8,5	15,0
18	»	»	8,5	19,5	8,8	17,1	8,8	21,2
19	»	»	4,0	17,7	7,4	20,5	2,6	19,8
20	»	»	7,2	17,5	9,8	18,6	9,6	17,9
21	»	»	9,4	14,7	9,9	14,6	10,2	14,3
22	»	»	7,3	15,0	3,5	10,3	2,7	14,5
23	»	»	3,1	9,7	4,4	10,9	7,7	14,4
24	»	»	3,8	6,0	5,8	6,9	5,3	13,3
25	»	»	2,5	7,3	2,7	6,8	4,3	7,4
26	»	»	0,2	7,8	— 0,6	8,6	— 0,1	7,7
27	»	»	2,6	10,2	1,4	10,6	3,5	14,0
28	»	»	— 0,4	10,7	— 0,2	13,3	— 0,3	13,1
29	»	»	4,6	14,8	4,9	15,9	2,6	14,2
30	»	»	5,5	11,8	8,1	12,2	8,0	11,2
Moyennes..	°	°	2,76	12,71	3,41	13,26	8,65	13,55

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Novembre 1891 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Machorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1,8	12,3	1,0	11,2	0,5	11,9	0,0	12,3	»	»
1,6	11,0	2,0	10,7	1,0	10,3	0,7	9,2	»	»
0,9	11,1	2,5	10,8	2,4	9,9	3,3	11,5	»	»
3,8	14,0	1,7	15,0	2,9	13,2	1,9	14,7	»	»
0,7	8,8	2,0	9,7	1,3	8,6	1,5	9,0	»	»
0,1	8,8	2,4	9,8	1,5	9,1	2,5	9,4	»	»
— 1,3	6,8	4,6	7,5	3,5	6,9	4,2	7,1	»	»
— 3,8	6,6	7,5	7,9	5,8	7,3	6,5	8,3	»	»
— 1,7	15,3	4,5	16,7	0,8	14,9	3,6	14,5	»	»
5,7	15,2	5,8	16,2	8,5	14,6	0,2	15,2	»	»
11,7	15,0	10,6	11,2	11,3	15,4	8,7	15,9	»	»
7,7	14,0	5,2	14,9	6,8	13,8	6,2	14,7	»	»
9,4	15,8	8,5	16,6	9,3	15,3	7,2	15,4	»	»
7,7	16,8	2,8	18,3	6,3	16,7	5,2	16,2	»	»
7,3	15,7	6,5	12,8	8,0	11,7	6,0	13,8	»	»
9,1	13,2	5,5	13,7	7,0	12,6	7,1	11,6	»	»
9,6	15,7	9,0	16,7	9,8	15,7	7,7	16,1	»	»
9,0	19,4	7,0	19,6	10,5	18,7	8,7	20,5	»	»
6,2	17,3	2,5	17,9	5,4	17,3	4,5	16,8	»	»
7,6	17,4	8,2	12,9	9,3	16,0	7,6	17,3	»	»
10,4	19,0	9,2	14,3	10,8	14,4	9,5	15,0	»	»
5,8	10,3	6,8	11,5	7,1	10,7	4,2	9,8	»	»
6,0	9,5	5,6	10,1	4,7	9,0	5,5	10,0	»	»
6,5	8,8	5,5	6,1	5,1	7,2	5,7	10,1	»	»
3,8	6,7	4,5	5,8	3,2	5,2	3,0	5,8	»	»
2,2	8,8	1,5	8,0	1,3	7,0	1,7	7,5	»	»
3,8	12,0	0,0	14,0	3,5	12,3	1,5	12,8	»	»
1,4	12,5	0,5	9,9	0,6	9,7	0,5	9,0	»	»
4,0	14,2	2,5	14,3	5,2	13,9	0,6	12,7	»	»
8,4	10,2	2,5	12,0	8,0	11,8	2,5	11,3	»	»
4,81	12,74	2,72	12,54	4,86	12,04	2,65	12,45	»	»

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Décembre 1891.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	°	»	2,0	12,0	2,9	12,1	3,1	13,3
2	»	»	3,9	16,7	8,3	16,0	9,9	16,0
3	»	»	7,7	16,5	8,4	16,6	9,3	16,1
4	»	»	7,8	17,8	10,5	19,0	10,0	21,3
5	»	»	6,0	18,0	6,9	18,7	6,1	17,1
6	»	»	7,8	14,4	10,3	14,9	8,4	14,6
7	»	»	8,0	15,3	9,1	16,4	9,7	15,5
8	»	»	6,7	12,6	7,3	13,6	7,5	12,8
9	»	»	6,5	14,0	5,8	13,8	10,1	14,8
10	»	»	7,2	17,1	7,9	16,9	8,6	15,3
11	»	»	6,0	14,5	7,6	17,0	6,9	15,4
12	»	»	5,0	14,0	3,9	15,5	4,7	15,3
13	»	»	4,8	15,2	4,7	16,2	4,6	15,2
14	»	»	6,7	14,8	11,0	15,3	8,0	14,6
15	»	»	10,0	13,8	9,8	15,8	11,6	14,3
16	»	»	9,9	13,7	8,9	14,1	10,2	13,7
17	»	»	3,4	14,0	1,9	11,1	2,9	10,8
18	»	»	— 1,2	5,4	— 0,9	6,8	— 1,5	5,3
19	»	»	— 5,3	5,0	— 4,7	2,8	— 5,4	2,2
20	»	»	— 6,8	4,8	— 7,3	5,6	— 7,8	5,4
21	»	»	— 6,0	4,5	— 6,2	4,5	— 6,1	5,0
22	»	»	— 4,6	8,8	— 5,1	9,2	— 6,4	7,7
23	»	»	— 2,5	11,4	— 3,1	9,1	— 5,1	8,4
24	»	»	— 0,1	13,4	0,0	8,1	— 0,3	8,5
25	»	»	2,6	10,6	3,0	11,4	6,9	10,7
26	»	»	2,3	10,9	— 0,3	13,8	1,5	12,2
27	»	»	2,0	8,8	4,1	11,4	6,8	12,0
28	»	»	6,9	12,0	2,2	13,8	4,7	12,1
29	»	»	5,3	12,7	6,5	13,1	7,6	12,0
30	»	»	9,0	12,8	6,3	12,9	11,7	12,3
31	»	»	10,5	13,0	8,5	14,2	11,3	13,9
Moyennes..	°	»	3,90	12,53	4,14	12,93	4,82	12,43

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Décembre 1891 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Machorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
3,1	12,6	3,0	13,1	3,2	11,9	2,5	11,4	0,9	13,3
8,2	14,5	6,9	16,1	8,2	14,0	2,7	10,0	4,5	15,8
10,2	15,3	8,0	17,8	9,8	16,7	8,7	15,5	9,4	16,9
11,2	19,0	9,1	17,9	10,9	18,1	9,5	13,3	8,8	17,8
7,7	12,4	8,6	17,3	9,7	16,1	7,1	15,5	3,6	17,6
10,1	14,6	8,5	13,2	9,3	12,9	7,0	12,0	6,4	13,9
9,0	15,1	8,5	16,1	7,9	15,7	8,0	14,2	8,4	15,8
8,0	13,0	5,8	13,2	7,4	11,9	7,4	13,5	7,2	13,4
8,2	18,7	5,7	14,0	6,7	13,5	6,8	13,9	5,9	14,0
11,1	15,6	6,6	16,4	8,5	15,2	6,5	15,1	6,7	16,5
9,5	14,8	5,7	15,6	8,4	15,2	7,3	13,3	4,1	14,5
6,1	14,7	5,1	9,1	6,1	13,2	4,5	8,0	2,3	14,0
6,2	16,1	2,8	16,2	5,1	15,5	3,0	16,5	1,0	17,5
11,4	14,3	9,6	15,1	9,6	14,5	9,5	14,0	10,6	14,5
11,8	14,6	10,9	14,7	10,7	13,6	10,0	13,0	11,0	14,9
10,6	13,3	9,0	14,3	9,2	13,2	8,5	13,5	8,8	13,5
6,5	11,2	2,8	10,0	4,2	10,8	4,5	10,5	4,1	11,3
0,9	6,0	0,0	5,6	— 0,8	4,7	— 1,5	5,0	— 2,1	6,4
— 3,2	4,5	— 3,5	1,5	— 4,5	1,0	— 5,0	3,5	— 5,8	1,9
— 4,0	5,0	— 7,3	4,5	— 5,0	4,0	— 6,0	4,1	— 10,8	4,5
— 4,2	4,4	— 5,0	4,9	— 5,2	3,6	— 6,1	5,0	— 6,3	4,4
— 5,0	7,6	— 6,2	8,3	— 2,8	7,4	— 3,2	9,0	— 5,4	9,2
— 1,5	7,8	— 4,1	10,0	— 1,5	9,5	0,0	9,3	— 3,8	10,0
1,2	8,2	0,4	7,7	4,1	7,3	3,5	9,6	0,4	9,3
4,4	11,4	0,8	12,0	4,2	9,7	— 0,5	10,0	— 1,2	11,7
2,4	12,3	— 1,0	11,6	1,7	11,2	— 2,5	11,3	— 2,3	12,5
7,3	11,0	— 0,8	11,6	5,2	10,6	1,5	10,3	0,4	10,5
3,9	12,1	— 0,1	13,2	3,2	11,9	1,6	11,0	0,0	11,5
7,8	12,5	5,4	13,6	7,2	12,2	3,6	11,8	5,9	12,8
11,8	12,8	11,5	14,1	11,2	12,7	10,3	12,2	12,0	13,7
11,3	14,1	11,0	15,4	10,6	15,0	10,5	15,3	11,6	16,5
5,87	12,24	3,70	12,89	5,24	11,70	3,86	11,31	3,12	12,57

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Janvier 1892.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station de Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	°	°	8,5	11,5	10,9	12,5	11,3	14,2
2	»	»	— 0,2	6,8	1,2	8,8	0,9	8,4
3	»	»	— 3,1	5,3	— 3,4	6,1	— 3,3	5,2
4	»	»	— 2,2	6,5	— 1,7	8,2	— 0,9	5,5
5	»	»	— 4,1	6,3	— 4,6	2,3	— 4,1	9,3
6	»	»	— 3,5	10,8	— 3,7	11,5	— 0,1	12,8
7	»	»	7,2	12,3	8,8	11,8	8,0	12,6
8	»	»	6,6	8,8	2,9	11,3	8,8	7,4
9	»	»	— 0,8	2,0	— 0,2	3,2	0,5	5,9
10	»	»	— 1,3	4,7	— 0,1	5,8	— 0,1	7,0
11	»	»	1,5	5,8	2,4	5,4	1,9	6,6
12	»	»	2,0	8,7	2,6	9,2	1,1	9,2
13	»	»	2,2	9,6	4,4	10,1	5,3	10,1
14	»	»	— 0,2	4,0	0,4	8,7	0,5	7,5
15	»	»	0,5	8,6	— 0,2	8,9	— 0,2	7,9
16	»	»	1,0	9,5	1,8	9,8	2,3	9,4
17	»	»	2,1	10,3	5,7	11,6	5,5	11,3
18	»	»	6,3	11,7	7,3	12,5	6,9	11,9
19	»	»	5,5	11,5	6,4	12,4	6,6	11,8
20	»	»	3,6	7,8	3,5	8,8	3,5	9,2
21	»	»	4,0	11,8	5,4	13,4	5,5	14,5
22	»	»	5,1	14,6	7,8	15,7	7,3	14,0
23	»	»	4,9	13,3	4,3	12,4	5,4	11,9
24	»	»	8,2	13,6	9,3	14,3	9,2	13,8
25	»	»	8,4	10,7	8,2	13,0	8,0	12,4
26	»	»	0,0	6,1	— 0,1	8,5	— 0,7	8,3
27	»	»	— 4,2	5,8	— 3,7	10,4	— 4,0	10,3
28	»	»	0,8	9,6	3,3	11,2	4,3	10,1
29	»	»	— 2,0	10,5	— 1,3	11,9	— 1,0	11,9
30	»	»	6,4	11,7	8,8	12,7	8,0	12,4
31	»	»	6,0	14,2	7,2	13,2	8,2	13,7
Moyennes..	°	°	2,23	9,18	2,99	10,18	3,38	10,21

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Janvier 1892 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Machorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
11,2	13,2	11,0	13,5	10,5	11,9	9,6	17,1	6,2	13,9
8,2	7,7	2,5	8,0	1,4	7,8	1,5	7,5	2,0	8,2
— 1,0	6,8	— 5,5	5,8	— 1,4	4,5	— 3,2	6,1	— 5,2	5,8
1,1	7,2	— 5,0	7,0	0,0	6,3	— 1,0	6,2	— 2,8	6,8
— 1,4	4,3	— 4,2	6,5	— 2,4	3,2	— 3,3	3,5	— 5,7	8,8
— 1,3	11,8	— 1,0	11,5	— 0,4	11,1	— 2,5	10,0	— 4,7	10,9
8,3	12,2	6,9	12,3	7,2	11,2	6,2	6,5	7,0	12,0
4,4	7,3	3,0	7,2	3,2	8,4	— 0,5	11,3	4,5	7,5
0,8	4,8	— 0,6	4,1	0,0	3,4	3,5	5,0	0,5	4,8
0,6	6,8	— 0,4	7,8	0,4	5,0	— 0,3	4,0	0,1	4,9
2,6	6,6	2,0	10,9	2,9	5,9	3,0	7,0	2,7	7,8
4,0	8,8	4,0	10,6	3,3	9,5	3,4	10,4	3,2	10,9
4,2	10,2	3,4	11,3	4,2	11,6	3,2	9,5	0,9	12,5
1,5	7,2	0,0	5,8	— 0,5	4,5	— 1,0	4,0	0,3	5,8
0,6	8,0	0,5	8,4	0,9	7,5	0,0	7,1	0,6	7,9
2,0	9,0	1,5	9,0	1,3	8,1	0,0	8,0	0,8	10,0
5,1	9,0	5,1	12,5	6,2	11,6	4,2	11,6	5,2	10,2
7,1	10,8	6,1	11,4	7,2	10,7	6,8	12,5	6,0	12,3
6,8	10,7	2,5	11,0	4,4	10,0	5,5	10,5	4,5	9,7
3,0	8,4	3,5	11,0	2,6	8,7	1,1	8,2	1,1	8,0
5,1	12,8	3,6	13,4	5,2	12,3	4,7	15,6	3,6	14,9
7,1	14,0	5,4	15,5	7,5	14,2	9,0	13,6	5,9	15,0
4,0	13,8	3,6	16,0	4,4	13,0	3,7	15,0	0,9	15,5
6,8	13,7	8,3	13,8	9,0	12,0	5,9	12,4	8,5	13,0
8,4	12,2	8,7	11,9	8,4	10,8	8,7	12,0	9,2	12,3
1,1	8,4	0,9	6,4	0,2	5,7	— 0,7	7,0	— 0,8	8,0
— 1,7	7,8	— 4,8	9,4	— 3,1	7,5	— 0,4	7,4	— 4,8	8,4
2,0	10,8	1,3	10,9	4,2	9,0	0,0	9,7	— 1,4	10,1
1,8	11,1	— 1,6	11,9	0,7	10,7	— 0,6	10,3	— 2,2	11,5
7,4	12,3	7,3	12,0	7,4	10,7	6,5	10,5	6,2	11,5
7,2	11,4	7,0	14,0	6,4	12,4	7,0	12,5	7,7	13,5
8,61	9,65	2,42	10,35	3,27	9,01	2,58	9,51	1,93	9,92

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Février 1893.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Perge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	»	»	— 0,9	11,7	— 0,8	12,8	— 1,1	13,8
2	»	»	1,5	10,6	5,1	11,0	5,0	12,2
3	»	»	2,9	8,0	6,3	8,4	4,7	9,2
4	»	»	— 0,6	11,8	2,0	11,8	4,3	11,9
5	»	»	3,0	11,7	8,2	12,1	8,9	12,7
6	»	»	9,8	11,8	9,2	12,7	8,5	12,3
7	»	»	8,9	12,7	9,4	14,2	7,9	12,7
8	»	»	8,0	12,8	8,7	13,1	9,0	12,7
9	»	»	5,3	8,0	6,3	10,4	6,2	9,4
10	»	»	— 2,9	10,2	— 1,8	10,7	— 1,4	9,5
11	»	»	— 1,0	9,9	0,0	13,1	0,5	9,4
12	»	»	— 0,2	10,8	— 1,6	9,8	— 0,1	12,5
13	»	»	— 1,2	8,0	— 2,1	9,1	— 1,4	8,7
14	»	»	— 2,8	8,4	— 2,3	12,4	— 1,8	8,8
15	»	»	— 1,8	11,7	— 0,4	14,8	— 2,2	11,5
16	»	»	— 0,5	13,0	2,9	10,1	0,5	13,1
17	»	»	1,1	8,2	— 2,8	10,6	1,3	3,6
18	»	»	— 3,0	8,7	0,4	8,5	— 2,0	10,3
19	»	»	0,4	8,3	2,4	6,6	1,4	8,9
20	»	»	2,2	13,6	5,7	10,0	3,9	16,1
21	»	»	3,8	12,9	2,3	15,9	7,5	9,1
22	»	»	2,0	14,8	5,4	12,1	2,7	15,9
23	»	»	4,1	10,8	0,9	11,2	6,2	12,9
24	»	»	1,0	15,7	0,6	15,3	1,0	14,2
25	»	»	1,6	14,7	— 0,8	14,1	— 0,3	12,6
26	»	»	— 0,6	13,8	3,9	13,3	— 0,7	14,1
27	»	»	3,2	14,0	4,8	16,1	3,4	12,6
28	»	»	4,4	14,6	3,6	15,2	4,9	15,3
29	»	»	2,6	17,2	3,9	15,8	— 0,3	16,5
Moyennes.	»	»	1,73	11,65	2,74	12,09	2,64	11,84

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Février 1892 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Machorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1,6	12,7	1,5	13,6	- 0,8	11,9	- 0,6	12,4	- 2,1	14,1
5,8	9,1	4,0	9,6	4,5	8,8	4,6	8,1	6,0	10,0
5,8	8,6	0,6	8,4	3,2	8,6	2,5	7,0	3,2	8,2
5,1	11,2	0,3	11,0	2,9	10,8	0,8	11,1	- 0,2	11,5
10,7	12,4	10,6	12,8	10,2	11,8	5,8	12,1	11,0	14,2
10,4	12,2	10,7	12,5	10,3	11,5	11,0	11,8	10,7	12,3
9,9	12,1	9,5	12,2	9,4	12,0	8,8	11,7	9,8	13,5
9,0	12,2	8,6	14,0	8,3	12,8	8,0	12,5	8,9	14,1
6,8	10,1	5,6	9,5	6,2	9,8	5,3	8,0	5,7	9,5
1,3	9,3	- 0,4	8,5	- 0,1	8,1	- 1,5	8,2	- 1,6	9,3
2,2	9,1	- 1,7	8,9	- 0,8	8,0	- 1,0	7,0	- 3,6	8,3
2,8	11,5	- 0,1	11,0	1,3	10,5	0,0	9,5	- 3,4	10,5
1,1	9,0	- 0,9	8,8	1,2	8,7	0,0	9,4	- 4,2	9,0
1,8	9,2	- 1,3	8,3	- 0,2	7,5	- 0,6	7,5	- 2,8	9,5
- 0,2	12,0	- 2,5	13,2	- 0,1	12,0	- 2,5	11,0	- 4,6	12,4
1,8	13,2	- 1,3	14,9	1,7	13,4	0,5	13,0	- 3,7	14,4
2,1	4,5	1,0	2,3	- 0,3	7,9	4,2	5,5	0,5	3,5
- 1,2	9,1	- 3,1	8,8	- 2,8	7,5	- 3,8	6,1	- 4,1	9,1
0,7	7,7	0,4	9,7	0,7	8,0	0,0	9,3	0,2	9,9
4,0	15,5	2,4	16,4	3,8	14,8	3,0	14,0	2,2	16,0
8,1	9,9	6,8	11,5	7,2	10,8	6,8	12,2	7,0	12,5
2,4	15,0	2,2	14,3	3,2	13,2	1,7	12,6	0,5	15,2
5,8	11,7	3,3	11,4	6,1	9,8	4,5	8,8	4,6	11,0
3,9	15,6	1,1	17,7	3,2	15,7	1,5	13,5	- 2,2	16,8
2,9	14,8	0,0	13,8	3,7	14,0	2,2	13,6	- 1,4	16,0
2,3	14,2	2,0	12,9	4,6	12,1	3,9	12,4	3,5	12,8
4,9	12,5	3,5	14,8	3,9	13,9	3,5	13,8	2,5	14,5
4,8	15,7	5,5	16,9	7,4	16,4	5,1	16,0	1,6	17,5
4,8	17,1	0,9	17,7	5,2	16,9	5,0	16,5	- 0,2	17,8
4,18	11,62	2,39	12,01	3,56	11,28	2,73	10,91	1,51	12,18

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Mars 1892.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Perge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	4,0	10,9	— 0,9	9,0	2,4	11,9	1,6	10,6
2	1,0	9,2	— 3,2	9,3	0,3	11,6	0,8	11,1
3	— 0,3	3,9	— 2,0	4,2	— 2,7	6,4	— 2,1	5,5
4	— 5,0	3,7	— 5,4	2,5	— 7,1	4,3	— 5,9	4,6
5	— 4,4	5,7	— 8,6	5,3	— 8,9	6,7	— 8,9	6,2
6	— 3,1	6,4	— 4,6	5,8	— 4,1	6,6	— 4,9	6,5
7	— 2,0	10,8	— 3,0	12,7	— 0,1	12,9	— 0,4	14,9
8	0,4	8,9	3,2	10,0	4,8	11,6	4,6	11,7
9	— 2,0	7,7	— 1,3	8,3	— 0,8	9,3	— 0,3	8,4
10	— 2,5	7,0	— 1,9	8,8	— 0,6	11,5	— 0,1	9,8
11	0,7	8,2	— 1,3	8,1	0,7	8,9	1,6	8,1
12	— 0,3	7,1	— 2,0	6,2	— 0,3	9,8	— 0,1	10,5
13	2,5	14,4	3,2	14,6	3,4	15,3	3,3	14,6
14	3,0	9,6	5,2	10,8	5,7	15,0	6,5	11,1
15	5,0	12,2	— 2,3	12,7	— 1,7	14,2	— 1,5	12,8
16	7,5	15,2	7,6	14,5	9,7	16,4	9,9	15,8
17	5,9	18,0	3,0	16,8	3,8	20,4	3,5	21,1
18	2,6	19,3	4,8	21,7	1,3	23,2	1,1	24,8
19	3,1	19,1	4,1	20,8	3,6	22,6	3,5	20,9
20	4,0	17,8	5,7	21,3	4,7	19,8	5,4	17,5
21	5,1	18,8	7,7	20,8	5,9	20,5	5,5	19,2
22	7,5	14,4	5,3	16,7	4,6	16,8	5,2	16,5
23	»	11,1	1,0	11,6	0,3	8,8	2,3	10,4
24	»	15,6	5,5	16,6	6,1	17,2	5,7	17,1
25	»	15,4	5,8	18,7	6,4	20,3	6,2	20,2
26	»	17,4	7,0	20,5	7,2	21,1	7,3	20,9
27	»	19,7	8,8	21,3	8,3	20,4	8,5	20,3
28	»	11,7	9,3	11,7	9,8	11,1	9,9	12,0
29	»	7,8	0,3	6,8	1,3	7,8	1,8	7,3
30	»	6,4	— 1,1	5,9	— 0,3	7,9	— 0,4	5,9
31	3,1	14,9	0,2	13,7	3,5	14,7	3,2	14,3
Moyennes..	»	11,88	1,62	12,51	2,17	13,71	2,35	13,28

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Mars 1892 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Nachorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
4,3	11,5	1,9	10,4	3,7	10,0	2,8	10,0	0,4	11,0
2,9	10,0	— 2,5	9,0	— 0,3	8,7	— 1,3	8,8	— 4,2	10,3
— 0,2	8,1	— 1,2	4,9	— 1,7	4,2	— 2,2	5,5	— 3,3	6,9
— 3,3	4,6	— 3,9	2,2	— 4,8	1,9	— 5,8	1,5	— 5,3	4,0
— 5,2	7,2	— 7,7	5,3	— 5,1	4,4	— 6,5	4,9	— 10,5	5,7
— 3,3	5,8	— 3,8	7,0	— 4,5	5,9	— 5,4	6,1	— 4,6	6,7
1,8	13,3	0,3	12,9	— 0,4	12,3	0,0	13,4	0,9	14,2
5,0	12,0	4,9	12,8	4,4	11,6	4,0	12,2	5,0	13,5
0,5	8,8	0,2	9,0	— 0,3	8,4	2,0	9,0	1,7	10,1
2,3	9,2	— 0,3	10,2	0,4	8,9	— 0,2	7,0	0,4	8,8
3,2	7,9	— 0,5	9,1	0,3	8,1	0,0	7,5	0,2	7,5
0,1	8,0	— 0,9	8,4	— 0,5	6,6	— 0,8	10,0	— 0,2	7,0
3,3	15,8	3,5	16,4	3,3	15,1	2,7	15,0	3,7	16,3
6,2	11,2	6,2	11,5	5,4	11,1	2,8	11,0	6,2	11,5
0,8	12,8	— 1,0	14,5	1,2	14,2	— 1,2	13,5	— 1,3	14,2
10,1	15,7	10,0	12,6	9,6	17,4	8,7	16,4	10,0	17,5
4,1	20,2	3,7	19,5	6,4	18,0	2,3	18,2	3,4	18,5
5,0	24,0	1,0	21,0	6,7	19,5	5,0	19,0	— 0,7	21,0
4,9	25,0	2,8	20,3	5,7	18,8	4,7	19,1	2,3	20,2
5,8	18,3	5,5	21,4	7,1	20,2	6,0	19,8	3,7	21,5
7,9	17,1	8,7	19,7	8,9	18,9	7,9	18,5	6,0	19,6
7,8	13,7	5,3	15,4	6,7	14,3	4,0	16,0	4,4	16,5
4,0	6,8	3,2	7,5	2,2	8,2	3,0	9,0	4,2	7,7
5,2	17,8	6,3	17,3	7,8	15,8	4,7	16,2	6,5	17,5
7,3	19,3	7,5	19,7	7,5	18,4	4,0	19,0	7,6	20,8
7,6	20,2	7,9	21,6	7,8	21,2	8,2	20,5	4,1	22,3
10,0	20,2	10,0	21,6	10,2	21,0	9,8	21,1	10,3	22,0
10,0	12,0	10,0	13,9	9,5	13,3	9,7	11,8	10,4	13,0
2,8	7,2	1,1	6,4	0,6	5,5	— 0,2	5,0	0,8	5,5
0,3	4,9	— 0,5	5,2	— 0,7	5,3	— 1,5	4,0	— 0,5	4,5
2,8	13,2	3,0	15,1	2,6	13,8	1,6	14,2	1,9	14,7
3,68	12,96	2,60	12,96	3,22	12,20	2,22	12,33	2,05	13,24

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Avril 1892.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	3,8	20,1	0,3	21,6	1,4	20,4	1,5	21,4
2	5,5	18,5	3,3	20,8	3,6	18,9	4,0	17,7
3	4,2	18,0	3,5	22,0	2,8	20,2	3,3	18,2
4	4,5	16,2	1,4	23,9	0,9	22,3	0,7	21,9
5	6,0	21,6	5,8	25,8	4,2	27,1	4,0	26,2
6	8,8	19,9	9,2	21,7	9,4	23,2	9,6	20,9
7	9,4	17,9	9,0	23,8	8,5	20,9	8,7	18,6
8	9,1	20,8	6,2	24,7	5,7	22,8	6,5	21,0
9	8,9	23,9	10,1	25,2	7,4	23,8	6,4	26,3
10	10,7	21,7	9,3	24,7	9,3	24,7	9,1	24,0
11	10,3	22,2	8,0	23,4	8,4	22,7	8,6	22,5
12	9,7	20,9	9,8	21,0	8,2	18,4	9,5	17,9
13	8,8	15,9	7,8	14,6	9,1	15,3	9,5	18,1
14	8,5	13,1	3,7	14,7	3,8	18,4	5,7	16,1
15	2,8	14,2	— 0,6	15,6	0,6	15,6	1,6	15,1
16	4,8	10,9	2,0	11,7	2,2	14,1	2,5	11,7
17	1,4	11,6	— 0,8	11,6	— 0,7	12,7	— 1,4	11,3
18	2,5	11,0	— 1,0	11,7	0,9	12,3	1,1	11,8
19	4,8	13,2	1,1	10,0	0,7	13,9	— 1,4	11,5
20	3,1	13,8	— 2,7	15,5	— 2,1	16,3	— 1,9	14,2
21	2,8	14,2	— 0,8	21,5	— 0,4	14,2	— 0,7	16,2
22	10,0	15,9	2,0	18,7	6,1	18,1	5,6	18,1
23	11,7	22,9	7,6	19,0	12,0	22,4	11,4	22,8
24	8,5	23,1	3,8	24,2	5,3	25,6	7,1	25,3
25	8,7	13,7	4,7	22,0	5,8	22,7	4,6	20,9
26	8,9	13,5	8,9	16,1	9,4	17,2	10,0	15,8
27	8,3	14,3	2,5	13,2	2,8	18,6	3,1	19,1
28	8,4	13,4	3,0	14,3	2,1	16,3	2,0	14,0
29	2,5	12,6	1,3	12,0	2,4	14,3	3,5	13,4
30	6,6	14,0	2,4	12,4	6,5	14,7	6,6	12,7
Moyennes..	6,80	16,82	4,01	18,65	4,54	18,94	4,69	18,04

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Avril 1892 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Nachorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
4,6	21,2	1,0	21,3	5,8	20,0	4,5	19,4	— 0,2	20,2
6,0	16,3	4,3	19,5	7,2	18,2	6,5	19,0	3,6	20,8
7,1	18,3	5,0	24,2	5,7	23,3	5,2	22,5	5,1	24,5
4,0	19,3	4,9	22,5	6,4	21,6	5,8	22,0	3,4	23,8
7,5	25,0	4,8	25,5	6,4	24,3	7,3	24,2	3,2	25,8
10,9	20,8	8,5	22,8	9,7	21,6	9,5	21,3	6,8	22,9
10,0	16,3	10,3	20,7	10,5	19,9	10,4	19,8	9,2	21,5
8,5	21,0	7,3	23,7	9,4	22,2	9,4	22,7	6,6	23,5
10,1	25,8	9,5	23,7	11,0	22,3	10,4	23,5	8,3	24,5
9,8	23,8	7,8	23,8	10,4	21,8	9,7	22,0	6,0	23,3
8,3	22,3	8,5	22,1	9,2	20,3	8,0	22,1	6,2	22,7
10,9	16,0	9,8	15,8	11,1	15,0	10,8	15,0	10,3	14,6
10,8	15,0	9,9	16,7	9,8	16,0	9,7	16,2	10,7	16,4
9,7	17,0	4,5	16,5	6,3	15,4	6,7	17,2	5,3	16,1
5,2	14,2	0,8	15,7	2,5	14,3	1,7	14,2	1,3	15,5
5,7	12,8	2,1	12,4	4,6	12,1	3,0	12,2	2,0	12,5
8,8	12,8	— 0,8	11,3	1,2	9,5	— 0,5	12,0	— 1,8	11,8
1,6	10,5	0,3	11,8	1,5	11,7	1,2	11,0	2,2	12,0
2,7	12,2	2,0	12,2	2,3	11,2	1,8	11,3	1,0	12,6
1,5	14,7	— 1,6	14,5	1,9	13,9	0,0	14,0	— 3,5	15,0
3,7	17,2	0,5	16,2	3,1	17,5	2,0	18,0	— 1,5	19,3
7,7	17,2	5,3	18,0	8,4	17,4	6,0	17,6	2,7	18,0
11,9	22,4	12,5	22,0	11,7	20,8	9,8	22,0	9,1	22,7
9,3	23,3	6,6	24,8	9,6	23,4	9,0	23,7	3,5	25,5
8,0	23,2	5,5	21,8	8,8	20,9	8,7	23,3	2,4	24,0
10,0	16,5	9,8	17,4	9,4	17,1	9,7	18,0	9,5	18,5
7,0	18,0	4,4	17,6	5,7	17,0	5,1	18,1	0,7	18,1
6,0	14,9	3,1	14,9	4,9	14,5	4,0	13,4	0,8	15,8
8,0	12,8	2,5	12,8	3,6	12,1	2,7	12,3	1,9	13,0
6,9	13,0	5,8	12,8	5,2	12,2	5,0	11,5	5,7	12,5
7,24	17,79	5,16	18,57	6,79	17,58	6,10	17,95	4,02	18,91

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Mai 1892.

Dates	Station du Phare de Grave		Station de Sainte-Hélène		Station du Porge		Station d'Arès	
	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
1	4,0	14,8	1,2	15,2	2,8	11,3	2,5	13,9
2	2,5	16,6	— 1,5	19,4	— 1,2	18,4	— 2,0	21,0
3	9,5	16,7	9,0	19,7	9,1	19,9	9,4	19,4
4	8,0	17,9	6,3	16,4	9,3	17,2	11,2	16,7
5	6,3	16,5	6,5	16,7	7,6	17,6	9,0	16,5
6	5,2	16,7	3,4	17,0	3,9	19,3	4,6	18,0
7	3,6	15,8	1,1	15,1	0,2	20,2	0,7	17,4
8	5,2	19,8	— 0,5	21,2	0,4	24,7	0,8	21,9
9	8,3	23,3	5,0	23,7	— 0,8	24,3	4,1	26,6
10	6,8	20,2	3,8	25,8	3,2	25,2	2,7	23,7
11	8,5	21,1	6,1	23,6	7,4	24,8	10,3	23,5
12	9,1	18,3	8,2	24,0	8,3	22,4	9,0	19,7
13	11,7	20,0	10,8	27,6	10,3	27,1	12,5	22,9
14	10,7	19,9	6,8	25,8	6,8	25,3	7,0	22,9
15	11,9	17,9	10,2	22,5	9,7	25,8	10,1	20,3
16	11,3	17,4	7,7	18,7	10,5	19,3	11,6	18,5
17	11,4	17,1	6,0	19,3	6,8	20,2	7,5	18,6
18	5,9	18,9	1,3	23,7	1,3	22,9	1,0	21,2
19	9,2	17,8	7,2	24,6	6,4	24,0	6,8	21,7
20	12,3	17,9	10,2	20,1	7,7	20,6	7,6	19,2
21	12,4	17,5	4,5	24,2	4,7	22,8	4,6	21,7
22	10,0	28,4	8,3	28,3	6,9	27,2	8,6	29,9
23	13,5	20,1	14,3	24,4	14,3	23,2	15,1	22,5
24	10,8	29,1	9,5	32,3	8,9	31,7	9,7	31,7
25	16,0	26,5	14,5	30,3	14,3	30,4	16,3	32,5
26	15,4	26,8	14,0	31,6	14,1	29,6	14,1	30,9
27	15,4	27,5	14,8	28,8	15,2	27,7	16,1	29,4
28	14,9	20,8	13,6	21,8	14,3	27,4	14,6	21,6
29	10,0	23,7	6,1	28,6	7,2	25,6	7,1	27,9
30	10,1	28,6	8,4	32,3	7,4	31,2	7,3	32,5
31	15,0	25,1	15,5	25,8	15,7	24,3	14,9	22,5
Moyennes..	9,84	20,60	7,49	23,58	7,51	23,60	8,22	22,80

COMMISSION MÉTÉOROLOGIQUE DE LA GIRONDE.

Observations thermométriques faites en Mai 1892 (Suite).

Station d'Arcachon		Station de Talence (Jardin botanique)		Station de Floirac (Observatoire)		Station de Machorre		Station de Budos	
minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima	minima	maxima
4,3	15,4	4,4	15,8	4,2	15,1	3,6	15,0	3,9	16,3
2,7	20,0	— 0,6	17,4	1,7	16,1	1,8	17,5	— 2,2	19,1
9,2	20,2	9,1	20,7	8,8	19,7	6,5	19,5	9,2	21,9
9,0	17,0	6,4	16,9	8,2	16,9	8,3	16,3	6,4	17,2
8,0	16,8	4,6	17,9	7,2	17,2	7,0	16,5	6,8	17,1
9,7	18,4	4,8	17,7	6,2	17,6	5,6	17,6	4,0	18,5
5,1	16,8	1,5	14,9	2,5	13,5	2,0	14,4	— 0,6	15,4
4,5	21,8	0,5	22,9	4,0	19,0	2,5	20,0	— 1,5	20,3
6,1	26,2	2,9	24,2	6,4	22,5	2,0	26,5	— 0,4	24,2
8,3	23,0	4,6	25,3	9,2	23,5	6,7	24,3	1,8	26,3
11,5	21,4	8,5	24,1	10,2	22,3	9,9	23,1	10,2	24,7
11,2	18,6	11,0	24,7	10,7	23,0	10,9	22,5	11,8	24,4
12,7	22,7	12,6	27,0	12,3	26,2	12,5	23,5	13,4	27,5
10,8	22,3	8,6	26,0	10,0	25,5	11,4	26,0	11,4	27,7
12,0	20,3	10,0	24,0	10,3	23,6	8,5	23,2	6,0	24,3
11,7	18,3	11,1	19,4	10,4	19,5	9,5	19,2	9,2	19,9
10,8	19,1	8,0	19,3	9,0	19,3	9,0	18,5	10,2	20,3
7,0	21,7	2,9	24,3	5,2	23,0	5,0	22,1	0,5	24,2
8,8	22,5	6,7	24,8	9,4	23,1	9,0	24,5	2,9	27,0
11,8	19,0	10,1	21,3	10,7	21,0	9,7	21,0	6,8	22,1
10,3	27,7	6,0	23,7	7,7	23,1	6,7	22,2	3,4	23,5
11,0	29,2	7,5	28,8	10,5	28,0	10,0	31,0	5,2	28,5
14,9	22,0	7,5	27,6	14,3	24,8	13,9	21,8	14,0	24,5
12,2	30,6	9,0	31,3	12,5	30,5	11,4	29,5	9,0	32,5
14,5	31,5	15,1	30,3	15,6	29,0	14,9	28,0	15,8	30,0
15,0	29,8	13,6	30,1	14,7	29,0	15,7	27,0	13,0	29,0
16,4	29,3	16,2	28,8	15,8	27,4	15,2	26,0	14,3	28,7
14,9	25,7	14,5	24,2	14,8	23,7	14,7	23,5	15,0	24,3
10,5	26,2	8,1	27,8	10,3	26,9	10,4	31,0	7,2	27,0
13,2	32,1	9,2	30,3	13,9	29,7	14,0	29,0	7,0	30,3
15,6	23,4	13,1	28,8	17,0	26,2	15,0	28,1	11,7	28,7
10,44	22,87	8,02	23,88	9,80	22,77	9,14	22,91	7,27	24,05

I. A. R. I. 75.

IMPERIAL AGRICULTURAL RESEARCH
INSTITUTE LIBRARY
NEW DELHI.

Date of issue.	Date of issue.	Date of issue.
1911	1911	1911
1912	1912	1912
1913	1913	1913
1914	1914	1914
1915	1915	1915
1916	1916	1916
1917	1917	1917
1918	1918	1918
1919	1919	1919
1920	1920	1920
1921	1921	1921
1922	1922	1922
1923	1923	1923
1924	1924	1924
1925	1925	1925
1926	1926	1926
1927	1927	1927
1928	1928	1928
1929	1929	1929
1930	1930	1930
1931	1931	1931
1932	1932	1932
1933	1933	1933
1934	1934	1934
1935	1935	1935
1936	1936	1936
1937	1937	1937
1938	1938	1938
1939	1939	1939
1940	1940	1940
1941	1941	1941
1942	1942	1942
1943	1943	1943
1944	1944	1944
1945	1945	1945
1946	1946	1946
1947	1947	1947
1948	1948	1948
1949	1949	1949
1950	1950	1950
1951	1951	1951
1952	1952	1952
1953	1953	1953
1954	1954	1954
1955	1955	1955
1956	1956	1956
1957	1957	1957
1958	1958	1958
1959	1959	1959
1960	1960	1960
1961	1961	1961
1962	1962	1962
1963	1963	1963
1964	1964	1964
1965	1965	1965
1966	1966	1966
1967	1967	1967
1968	1968	1968
1969	1969	1969
1970	1970	1970
1971	1971	1971
1972	1972	1972
1973	1973	1973
1974	1974	1974
1975	1975	1975
1976	1976	1976
1977	1977	1977
1978	1978	1978
1979	1979	1979
1980	1980	1980
1981	1981	1981
1982	1982	1982
1983	1983	1983
1984	1984	1984
1985	1985	1985
1986	1986	1986
1987	1987	1987
1988	1988	1988
1989	1989	1989
1990	1990	1990
1991	1991	1991
1992	1992	1992
1993	1993	1993
1994	1994	1994
1995	1995	1995
1996	1996	1996
1997	1997	1997
1998	1998	1998
1999	1999	1999
2000	2000	2000
2001	2001	2001
2002	2002	2002
2003	2003	2003
2004	2004	2004
2005	2005	2005
2006	2006	2006
2007	2007	2007
2008	2008	2008
2009	2009	2009
2010	2010	2010
2011	2011	2011
2012	2012	2012
2013	2013	2013
2014	2014	2014
2015	2015	2015
2016	2016	2016
2017	2017	2017
2018	2018	2018
2019	2019	2019
2020	2020	2020
2021	2021	2021
2022	2022	2022
2023	2023	2023
2024	2024	2024
2025	2025	2025